

**Studien zum Mechanismus der GILCH-Polymerisation
und zum Ermüdungsverhalten von
Poly(*p*-phenylen-vinyl)en (PPVs) in organischen
lichtemittierenden Dioden (OLEDs)**

Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt

zur

Erlangung des akademischen Grades eines
Doktor-Ingenieurs
(Dr.-Ing.)

genehmigte
Dissertation

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Thorsten Schwalm
aus Darmstadt

Referent:

Prof. Dr. M. Rehahn

Koreferent:

Prof. Dr. H. Plenio

Tag der Einreichung:

14.03.2008

Tag der mündlichen Prüfung:

28.04.2008

Darmstadt 2008

»Für meine Eltern und meinen Bruder«

Der praktische Teil dieser Arbeit wurde in der Zeit vom 1 Januar 2003 bis März 2007 im Arbeitskreis von Prof. Dr. M. Rehahn am Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie an der Technischen Universität Darmstadt angefertigt.

Teile dieser Arbeit sind bereits veröffentlicht in:

T. Schwalm, M. Rehahn »Toward Controlled Gilch Synthesis of Poly(*p*-phenylene-vinylenes): Synthesis and Thermally Induced Polymerization of α -Bromo-*p*-quinodimethanes« *Macromolecules* **2007**, 40 (11), 3921-3928.

T. Schwalm, J. Wiesecke, S. Immel, M. Rehahn »Toward Controlled Gilch Synthesis of Poly(*p*-phenylene vinylenes): Anionic vs Radical Chain Propagation, a Mechanistic Reinvestigation« *Macromolecules* **2007**, 40 (25), 8842-8854.

T. Schwalm, M. Rehahn »Gel Formation during the Gilch Synthesis of Poly(*p*-phenylene vinylenes): Evidence of an Unexpected Explanation« *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, 29 (1), 33-38.

T. Schwalm, M. Rehahn »Efficient Oxygen-Induced Molar-Mass Control of Poly(*p*-phenylene vinylenes) Synthesized via the Gilch Route« *Macromol. Rapid Commun.* **2008**, 29, 207–213.

Danksagung

Herrn Prof. Rehahn möchte ich an dieser Stelle meinen Dank dafür aussprechen, dass ich unter seiner Leitung auf dem Gebiet der organischen Halbleiter meine Promotion anfertigen konnte. Die vielen inhaltlich fundierten Diskussionen und das mir entgegengebrachte Vertrauen in meine wissenschaftliche Arbeit haben wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

An alle Kollegen und Mitarbeiter des Arbeitskreises an der Lichtwiese und dem DKI geht ein besonderes Dankeschön für die bewusste und ebenfalls unbewusste Unterstützung meiner Arbeit. Besonders verdient hat sich Jens Paule Illusione Langecker durch die unzähligen Diskussionen über Illusionen, Gott und die Welt gemacht.

Ein großes Dankeschön geht an meine interdisziplinären Kooperationspartner Priv. Doz. Dr. Stefan Immel, Prof. Dr. Jeschke und Dipl.-Ing. Arne Fleißner. Stefan Immel hat sich immer wieder bemüht meine Forschung zum Mechanismus der Gilch-Polymerisation theoretisch mit DFT-Rechnungen und fruchtbaren Diskussionen zu unterstützen. Gunnar Jeschke hat mich sehr freundlich in seinem Arbeitskreis in Konstanz aufgenommen und mit mir persönlich und Herrn Dr. Yevhen Polyhach viele spannende ESR-Experimente durchgeführt und diskutiert. Durch die Zusammenarbeit mit Dipl.-Ing. Arne Fleißner war es möglich gemeinsam neue Konzepte zu erarbeiten und das Verständnis über die Ermüdung von PPVs in OLEDs dadurch zu vertiefen.

Dr. Jens Burfeindt, Dipl.-Ing. Markus Gallei, Christian Gawrisch und Marco Schütz möchte ich für die finale Durchsicht dieser Arbeit danken.

Ein Dank geht auch an meine beiden Hauptvertiefer Christian Gawrisch und Mark Nauhard, die fleißig bei der Entwicklung neuer Monomersynthesen mitgewirkt haben.

Bei Herrn Priv. Doz. Dr. R. Meusinger bedanke ich mich für die geduldige Beantwortung meiner zahlreichen Fragen zum Thema NMR-Spektroskopie. Mein Dank gebührt ebenfalls Herrn K.-O. Runzheimer, der des öfteren das ARX 300 wieder zu Laufen gebracht hat und mich in die Durchführung von Tieftemperatur NMR-Experimenten eingewiesen hat.

Herr Gerald Wittmann hat sich stets bemüht meine doch durchaus exklusiveren Wünsche, was die Anfertigung von Glasgeräten betrifft, zeitnah zu realisieren – vielen Dank dafür.

Mein besonderer Dank gilt meiner Freundin Edith Strupp und ebenfalls dem Gato Brisco, die mich während meiner Promotion immer tatkräftig unterstützt haben.

1	Einleitung und Motivation	1
1.1	Entdeckung und Verwendung polymerer Halbleiter	1
1.2	Elektronische und optischen Eigenschaften von polymeren Halbleitern	2
2	Strategien zur Synthese von PPVs	7
2.1	PPVs durch Schrittwachstums-Reaktionen	7
2.2	PPVs durch Kettenwachstums-Reaktionen	10
3	Die GILCH-Polymerisation	13
3.1	Die Originalarbeit von GILCH	13
3.2	Übersicht über den Kenntnisstand der GILCH-Polymerisation zum Beginn dieser Arbeit	15
3.3	Defektstrukturen in GILCH-PPVs	17
	Zielsetzung	19
4	Synthese der in dieser Arbeit verwendeten Monomere	21
4.1	Monomerdesign	21
4.2	Synthese der Monomere 36 und 37	22
5	Polymersynthese und PPV-Mikrostruktur	24
6	Untersuchungen zum Mechanismus der GILCH-Polymerisation	28
6.1	Monomeraktivierung – <i>in-situ</i> -NMR-Studien	28
6.2	Nachweis und Isolierung des <i>p</i> -Chinodimethans 48 bei tiefen Temperaturen mittels NMR-Spektroskopie	30
6.3	Kontrollierte Polymerisation des <i>p</i> -Chinodimethans 48 zum PPV . . .	37
6.4	ESR-Studien zur Radikalbildung: Direkte Beobachtung des aktiven Kettenendes mit Hilfe der CW-ESR-Spektroskopie	40
6.4.1	Überführung des radikalischen Dimers 55 in ein persistentes Nitroxid-Radikal 56	43
6.5	Verifizierung des Wachstumsmechanismus der GILCH-Polymerisation	52
6.6	DFT-Berechnungen zur GILCH-Polymerisation	55
6.6.1	Theoretische Beschreibung der Monomeraktivierung	56
6.6.2	Bildung des radikalischen Dimers	58

6.6.3	Selektivität der Chinodimethanaddition an das radikalische Dimer	61
6.6.4	Konkurrenz zwischen der Cyclodimerisierung und der Polymerisation	65
6.6.5	Bildung des TBB-Defekts	67
6.6.6	Vergleich der GILCH-Polymerisation mit der klassischen radikalischen Polymerisation von Vinylmonomeren	70
6.7	Vergleich der thermischen mit der Photopolymerisation von α -Brom-EHO- <i>p</i> -chinodimethan (48) bei tiefen Temperaturen	71
6.8	Die Gelbildung während der GILCH-Polymerisation	78
7	Der Einfluss von Additiven auf die GILCH-Polymerisation	82
7.1	Literaturübersicht bis zum Beginn dieser Arbeit	82
7.2	Benzyhalogenide als Additive in der GILCH-Polymerisation	85
7.2.1	4- <i>tert.</i> -Butyl(chlormethyl)benzol (87) als Additiv in der GILCH-Polymerisation	86
7.2.2	4-Methoxybenzylbromid (95) und 3-Methoxybenzylbromid (96) als Additive in der GILCH-Polymerisation	90
7.3	Regulierung der Kettenlänge in der GILCH-Polymerisation	99
8	Organische Leuchtdioden	108
8.1	Aufbau einer SL-OLED	108
8.2	Funktionsweise einer OLED	109
8.3	Herstellung der organischen Leuchtdioden	110
8.4	Charakterisierung der mit dem EHO-PPV (35) hergestellten OLEDs	111
8.5	Einfluss von Defektstrukturen auf die Lebensdauer von OLEDs: Restbromgehalt im EHO-PPV (35)	115
8.6	Vergleich von EHO-PPV (35) mit OC ₁ C ₁₀ -PPV (116)	120
8.7	Diskussion der Bauteileigenschaften für das EHO-PPV (35) im Vergleich zu dem C ₁ C ₁₀ -PPV (116)	124
	Zusammenfassung	126
9	Experimenteller Teil	130
9.1	Lösungsmittel und Chemikalien	130
9.2	Analytische Charakterisierungsmethoden	130
9.2.1	Kernresonanzspektroskopie (NMR)	130
9.2.2	Elektronenspinresonanzspektroskopie (ESR)	131
9.2.3	UV/Vis-Spektroskopie	131

9.2.4	Gelpermeationschromatographie (GPC)	131
9.3	DFT-Berechnungen	131
9.4	Monomersynthesen	132
9.4.1	Synthese von 1,4-Bis(2'-ethylhexoxy)benzol (39)	132
9.4.2	Synthese von 1,4-Bis(brommethyl)-2,5-bis(2'-ethylhexoxy) benzol (36)	132
9.4.3	Synthese von 1,4-Bis(2'-ethylhexyl)benzol (41)	133
9.4.4	Synthese von 1,4-Dibrom-2,5-bis(2'-ethylhexyl)benzol (42) . . .	134
9.4.5	Synthese von 2,5-Bis(2'-ethylhexyl)terephthalaldehyd (43) . . .	135
9.4.6	Synthese von 2,5-Bis(2'-ethylhexyl)terephthalalkohol (44) . . .	135
9.4.7	Synthese von 1,4-Bis(brommethyl)-2,5-bis(2'-ethylhexyl) benzol (37)	136
9.4.8	Synthese von Kalium-3,6-dimethyl-3-heptanolat (52)	137
9.5	Standard Polymersynthese – allgemeine Vorschrift	138
9.6	Die GILCH-Polymerisation in DSMO, Toluol und THF	139
9.7	Präparation der TT-NMR-Proben	139
9.8	Thermische Polymerisation von 48 bei -80 °C	140
9.9	Photopolymerisation von 48 bei -100 °C	141
9.10	ESR-Studie	142
9.11	Verwendung von Additiven in der GILCH-Polymerisation	143
9.11.1	Deprotonierung von 4- <i>tert.</i> -Butylbenzylchlorid (87) mit Kalium- <i>tert.</i> -butanolat	143
9.11.2	Thermische Polymerisation von 48 bei Anwesenheit von 87	143
9.11.3	4- (95) und 3-Methoxybenzylbromid (96) als Additive . .	143
9.12	Regulierung der Kettenlänge in der GILCH-Polymerisation	144
9.13	Herstellung der Organischen Leuchtdioden	145

Kapitel 1

Einleitung und Motivation

1.1 Entdeckung und Verwendung polymerer Halbleiter

Die Entdeckung der Elektrolumineszenz an organischen Kristallen erfolgte bereits 1963 durch Pope^[1]. Damals waren allerdings noch mehrere hundert Volt Betriebsspannung für die Lichtemission notwendig, wodurch an einen kommerziellen Einsatz nicht zu denken war. 1997, fast 35 Jahre später, gelang es TANG *et al.* schließlich, eine organische Leuchtdiode auf Basis von zwei niedermolekularen organischen Funktionsschichten mit einer Betriebsspannung von kleiner 10 Volt zu realisieren^[2]. Die erste polymere Leuchtdiode war kurz zuvor, im Jahre 1990, von BURROUGHS *et al.* aus einem Poly(*p*-phenylen-vinyl)-Derivat (PPV) hergestellt worden, das über die so genannte WESSLING-Precursor-Route synthetisiert worden war^[3]. Seither sind einige Produkte organischer Elektronik auf dem Markt eingeführt worden, z. B. ein Autoradiodisplay von Pioneer (1997) oder ein Handydisplay von Motorola (2000). 2003 wurde von Kodak ein vollfarbiges Aktiv-Matrix-gesteuertes, 5,5 cm großes OLED-Display (engl. organic light emitting diode) für den Einsatz in Digitalkameras hergestellt. Mittlerweile gibt es diverse Hersteller (Sony, Sanyo, Samsung, TDK u. a.), die aufbauend auf dieser Technologie Flachbildschirme herstellen.

Das schnell wachsende Interesse an organischen Leuchtdioden kann maßgeblich auf die vielen Vorteile gegenüber der LCD-Technik (engl. liquid cristal display) zurückgeführt werden. OLED-Displays sind selbstleuchtend, was eine Hintergrundbeleuchtung überflüssig macht und eine verbesserte Energieeffizienz bedingt. Diese Eigenschaft ist z. B. für portable Displays wie die von Laptops oder Mobiltelefonen von Vorteil. Weiterhin kann, je nach Emittiermaterial, die Emissionswellenlänge durch den kompletten sichtbaren Spektralbereich durchgestimmt werden, was Farbfilter überflüssig macht. Die Abstrahlcharakteristik, wie Leuchtdichte oder Kontrast, ist hierbei unabhängig vom Betrachtungswinkel, der bis zu 170° betragen kann. Die Displays können sehr flach gebaut werden und erhalten dadurch eine große mechanische Flexibilität. Sie können sogar auf flexible Substrate wie Polymerfolien aufgebracht werden. Großflächige Displays und homogene Flächenlichtquellen stellen somit prinzipiell kein Problem mehr dar. Durch Verfahren wie Aufschleudern (engl. spin coating), Tauchbeschichtung (engl. dip coating)

oder Drucken sind vor allem polymere Materialien wegen ihrer ausgeprägten Tendenz, Filme zu bilden, sehr leicht, schnell und somit kostengünstig in großer Menge zu verarbeiten. Ein weiterer entscheidender Vorteil der OLEDs liegt in der Ansprechzeit. Diese liegt für LCDs im Bereich von mehreren »Millisekunden« und konnte durch die OLED-Technologie auf wenige »Mikrosekunden« gesenkt werden. Daher sind OLEDs besonders für die Darstellung von bewegten Bildern geeignet^[4,5]. Neben den vielen Vorteilen gibt es aber auch heute noch einige Probleme mit den OLEDs, die es zu lösen gilt. Hierbei steht die noch unzureichende Lebensdauer an erster Stelle. Man versteht darunter die Zeit, bis die Leuchtdichte auf einen Wert von 50 % der Anfangsleuchtdichte abgefallen ist. Die Lebensdauer beträgt derzeit im besten Fall einige 1.000 Stunden^[6] und sollte für technisch relevante Anwendungen auf mehrere 10.000 Stunden gesteigert werden^[7].

1.2 Elektronische und optische Eigenschaften von polymeren Halbleitern

Unter einem »polymeren Halbleiter« versteht man in der Regel ein organisches Polymer, welches über ein konjugiertes π -Elektronensystem verfügt. Die Konjugation entsteht durch Überlappung der p_z -Orbitale mehrerer Doppelbindungen und kann sich über einige Wiederholungseinheiten des Polymerrückgrates hinweg ausdehnen. Trotz dieser eingebürgerten Namensgebung handelt es sich bei den »polymeren Halbleitern« im Grundzustand fast immer um Isolatoren. Das liegt primär in der geringen Konzentration an intrinsisch im Material vorhandenen Ladungsträgern – diese liegt für Polymere typischerweise im Bereich von 1 cm^{-3} – und einer gleichzeitig geringen Ladungsträgerbeweglichkeit – $< 0.1\text{ cm}(\text{Vs})^{-1}$ – begründet^[8]. Zum Vergleich: Der anorganische Halbleiter Silizium (kristallin) hat eine intrinsische Ladungsträgerdichte in der Größenordnung von 10^{10} cm^{-3} und gleichzeitig eine Ladungsträgerbeweglichkeit^[9] von $1.000\text{ cm}(\text{Vs})^{-1}$. Die hieraus entstandene Herausforderung, die Eigenschaften von Polymeren als elektrische Leiter zu verbessern, führte im Jahre 1977 dazu, dass HEEGER (Physiker), MACDIARMID (Metallorganiker) und SHIRAKAWA (Polymerchemiker) die sehr wichtige Entdeckung machten – die im Jahre 2000 mit dem Chemie-Nobelpreis honoriert wurde –, dass die Leitfähigkeit von π -konjugierten Polymeren wie Polyacetylen durch »Dotierung« mit z. B. Halogenen – Chlor, Brom oder Iod – drastisch erhöht werden kann^[10,11]. Auf diese Weise lässt sich ein Polyacetylen herstellen, das gegenüber dem undotierten Basismaterial eine bis um den Faktor 10^9 erhöhte Leitfähigkeit von $10^3\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ aufweist. Zum Vergleich: Teflon hat eine Leitfähigkeit von $10^{-18}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Im Zuge dieser »Dotierung« wird das Polymer partiell oxidiert und es entstehen hierbei – in der Sprache der Materialwissenschaft – so genannte Löcher, die Elektronenfehlstellen. Der Begriff der Dotierung – entliehen von den anorganischen Halbleitern – ist somit genau genommen nicht korrekt, da es sich hierbei bei organischen Polymeren um eine echte chemische Reaktion handelt, bei der im Falle der

Oxidation Radikalkationen gebildet werden, im Falle der reduktiven Dotierung Radikalanionen.

Die chemische Dotierung stellt nur eine Möglichkeit dar, Ladungsträger in Polymere einzubringen. Ladungsträger lassen sich ebenfalls mit Hilfe von Elektroden injizieren, also elektrochemisch einführen. Hierbei werden an der Anode Löcher (Radikalkationen) und an der Kathode Elektronen (Radikalanionen) in das π -Elektronensystem des organischen Halbleiters eingebracht. Unter dem Einfluss des elektrischen Feldes bewegen sich diese durch Kaskaden von Redox-Prozessen aufeinander zu. Treffen nun zwei komplementäre Ladungsträger aufeinander, so können diese unter Rekombination ein Exziton (ein gebundenes Elektron/Loch-Paar) bilden. Dieses stellt einen elektronisch angeregten Zustand dar, der durch Relaxation in den elektronischen Grundzustand Licht emittieren kann. Der vollständige Prozess – von der Ladungsträgerinjektion bis zur Lichtemission – wird als Elektrolumineszenz bezeichnet. Liegt der energetische Abstand der Grenzorbitale – das heißt, der energetische Abstand zwischen dem HOMO (engl. highest occupied molecular orbital) und dem LUMO (engl. lowest unoccupied molecular orbital) – für ein halbleitendes Polymer im Bereich der Energie des sichtbaren Lichts, so ist dieses Material potentiell als organische Funktionsschicht zur Erzeugung von Elektrolumineszenz in OLEDs geeignet. Der Vollständigkeit halber sei erwähnt, dass außer halbleitenden Polymeren ebenso niedermolekulare organische Moleküle, die so genannten »kleinen Moleküle«, als Emittiermaterial in OLEDs verwendet werden. In Abbildung 1.1 sind für beide Emitterklassen, die nieder- und die hochmolekularen organischen Verbindungen, jeweils zwei Beispiele gezeigt.

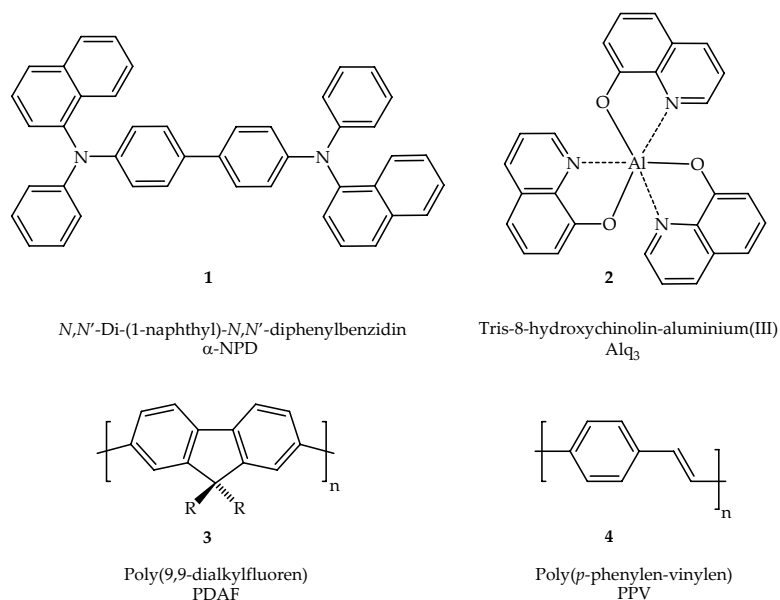


Abb. 1.1 Beispiele für organische Materialien, die in OLEDs verwendet werden: Kleine Moleküle – α -NPD (1) und Alq_3 (2); Polymere – Poly(9,9-dialkylfluoren) (3) und Poly(*p*-phenylen-vinylen) (4).

α -NPD (1) und Alq₃ (2) haben den Vorteil, dass sie durch Sublimation gereinigt werden können und somit in hoher Reinheit verfügbar sind. Die Verarbeitung erfolgt allerdings durch Aufdampfen im Hochvakuum und ist dadurch gerade für die Herstellung größerer leuchtender Flächen relativ aufwändig. Mit den polymeren Halbleitern verhält es sich genau umgekehrt. Polymere können sehr einfach aus der Lösung verarbeitet werden und benötigen daher keine Hochvakuumtechnik, sind jedoch auf der anderen Seite schwerer zu reinigen. Polymere Halbleiter haben weiterhin den entscheidenden Vorteil, dass die Emissionswellenlänge innerhalb einer Substanzklasse durch Variation der lateralen Substituenten oder durch Copolymerisation in weiten Grenzen den gewünschten Anforderungen angepasst werden kann. Die Emissionswellenlänge wird in polymeren Halbleitern nämlich sowohl vom HOMO-LUMO-Abstand als auch von der effektiven Konjugationslänge des Polymers beeinflusst. Unter der effektiven Konjugationslänge versteht man die Anzahl an Wiederholungseinheiten einer Polymerkette, über die ein Ladungsträger oder ein angeregter Zustand delokalisiert ist. Diese hängt sehr stark davon ab, wie gut die Orbitale, die das konjugierte π -Elektronensystem aufbauen, miteinander überlappen können. So führen beispielsweise strukturelle Defekte oder voluminöse Substituenten zu einer Verkürzung der effektiven Konjugationslänge. Im günstigsten Fall ist nach heutigem Wissen eine Delokalisierung über 20 bis 30 Bindungen möglich^[12], was z. B. bei einem PPV etwa 5 Wiederholungseinheiten entspricht.

Das gezielte Einstellen der Emissionswellenlänge ist für den Bau von OLED-Displays von entscheidender Bedeutung: Zur Realisierung eines Farbdisplays wird mindestens ein roter, ein grüner und ein blauer Emmitter benötigt.

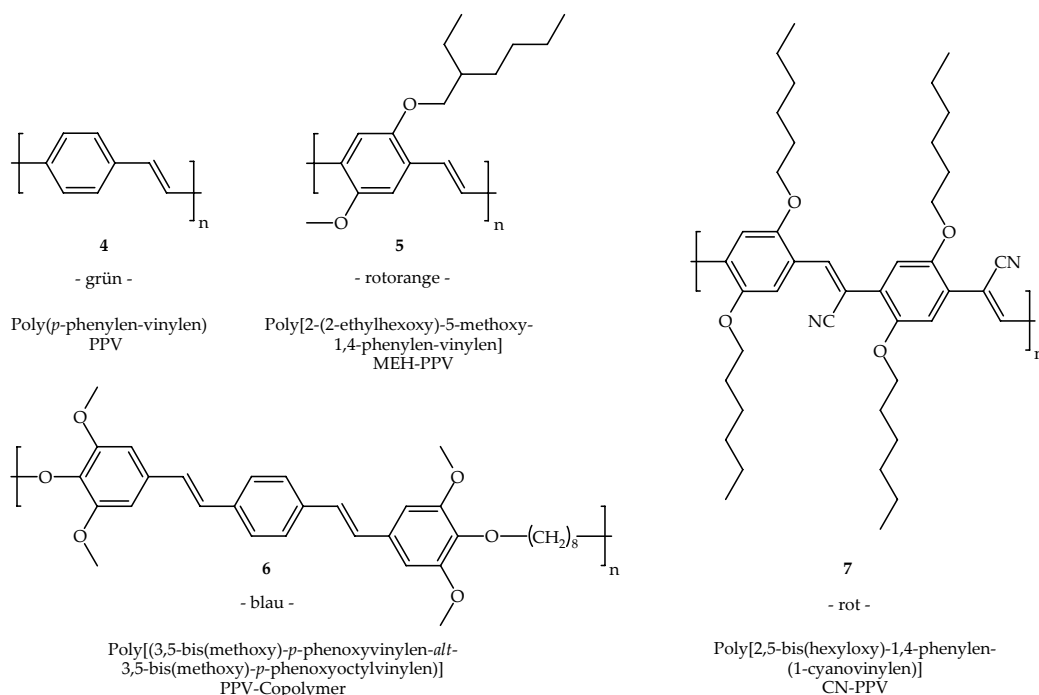


Abb. 1.2 Der Effekt der Kettenkonstitution und der lateral gebundenen Substituenten auf die Farbe der Elektrolumineszenz am Beispiel einiger PPV-Derivate.

Einen Überblick, wie bereits durch eine kleine Änderung der Struktur die optischen Eigenschaften eines Polymeren eingestellt werden können, wird in Abbildung 1.2 am Beispiel von einigen PPV-Derivaten gegeben. Allgemein bedingen Elektronendonatoren – wie z. B. Alkyl- oder Alkoxy-Seitenketten – am Aromat eine stärkere Anhebung der Energie des HOMOs als der des LUMOs. Für Elektronenakzeptoren – z. B. die Cyano-Gruppe – wird der gegenteilige Effekt erhalten: Das HOMO wird energetisch stärker abgesenkt als das LUMO. Für den ersten Fall resultiert daraus eine kleinere und für den zweiten eine größere HOMO-LUMO-Lücke. Die Wahl der lateralen Substituenten am aromatischen Grundgerüst ist somit eine Möglichkeit, um die Emissionsfarbe einzustellen.

Bei dem einfachsten, völlig unsubstituierten PPV **4** handelt es sich um einen Grünemitter. Die Anbringung von Alkoxy-Seitenketten führt für das MEH-PPV (**5**) zu einer bathochromen Verschiebung der Emission nach rotorange. Somit lässt sich die Emissionswellenlänge durch das Einführen von lateral gebundenen Alkoxy-Seitenketten zwischen grün und rot sehr einfach variieren. PPV-Derivate, die als Blauemitter eingesetzt werden sollen, sind durch die Anbringung von elektronenziehenden Substituenten, wie die bereits erwähnte Cyano-Gruppe, oder auch durch Fluor- oder Trifluormethyl-Substituenten zugänglich. Führt man jedoch einzig diese Akzeptoren in das Polymer ein, so ergibt sich in der Praxis das Problem, dass diese Polymere nicht mehr löslich sind. Dies könnte prinzipiell dadurch umgangen werden, dass der Elektronenakzeptor nicht am Aromat, sondern an die vinyllische Doppelbindung (wie in PPV **7**) angebunden wird. Allerdings gelten in diesem Fall nicht mehr die zuvor erläuterten Regeln, wie sich ein lateral am aromatischen π -System angebundener Substituent allgemein auf den HOMO-LUMO-Abstand auswirkt, da im PPV-Derivat **7** ein so genanntes push-pull-System vorliegt: Es handelt sich hierbei um ein System, das gleichzeitig Elektronendonatoren (z. B. Alkoxy-Seitenketten) und -akzeptoren (z. B. Cyano-Gruppen) enthält. Das hat im vorliegenden Fall zur Folge, dass in der Summe eine bathochrome Verschiebung und außerdem eine erhöhte Elektronenleitfähigkeit beobachtet wird. Daher kann das PPV-Derivat **7** nicht nur als roter Emitter, sondern auch als Elektronen-Transport-Material verwendet werden^[13,14]. Die Strategie, durch eine Variation der lateral gebundenen Substituenten die Emissionswellenlänge in den blauen Spektralbereich zu verschieben, führt auf diesem Weg schlussendlich nicht zum gewünschten Ziel. Dieses Problem kann jedoch wirkungsvoll durch eine Verkürzung der effektiven Konjugationslänge gelöst werden, was – wie oben schon angedeutet – ebenfalls zu einer hypsochromen Verschiebung der Emission führt. Dies lässt sich sehr gut anhand von PPV **6** erläutern. PPV **6** zeichnet sich von seinem Aufbau her besonders dadurch aus, dass die Konjugation nach drei Phenylenvinyl-Einheiten definiert durch einen flexiblen, nicht zur Konjugation befähigten Oligomethylen-Spacer unterbrochen ist. Eine weitere Möglichkeit zur Realisierung einer Blauemission im PPV ist die Verwendung von sehr sperrigen Substituenten, wie z. B. der Isopropyl- oder der Phenyl-Gruppe. Deren Effekt ist sterischer Natur: Hier bewirken die lateral angebondenen, sterisch anspruchsvollen Substituenten, dass sich die Wiederholungseinheiten verstärkt aus der gemeinsamen

Bindungsebene heraus drehen, was zu einer weniger effektiven Wechselwirkung (Konjugation) des konjugierten π -Elektronensystems führt. Allerdings geht mit dieser Strategie auch oftmals eine unerwünschte Erniedrigung der Lumineszenzquantenausbeute einher^[6]. Daher ist es als Alternative durchaus sinnvoll, Blauemitter aus einer anderen Substanzklasse, wie z. B. der Polyfluorene – siehe Abbildung 1.1 – zu verwenden, wo dieses Problem nicht auftritt.

Neben der im letzten Abschnitt diskutierten Emissionswellenlänge ist die Verfügbarkeit – also der synthetische Zugang – der Polymere als weiterer Parameter für den technischen Einsatz eines Emitttermaterials von entscheidender Bedeutung. So kann das PPV-Derivat **6** z. B. durch die KNOEVENAGEL-Polykondensation^[13] erhalten werden. Das Copolymer **7** lässt sich mit Hilfe der WITTIG-Reaktion^[15] darstellen, wohingegen die beiden PPVs **4** und **5** vorzugsweise über die GILCH-Route zugänglich sind. Bei der GILCH-Polymerisation handelt es sich um eine der wohl universellsten Methoden, um PPVs zu synthetisieren. Diese kann zu Emitttermaterialien führen, die in OLEDs prinzipiell den kompletten sichtbaren Spektralbereich abdecken.

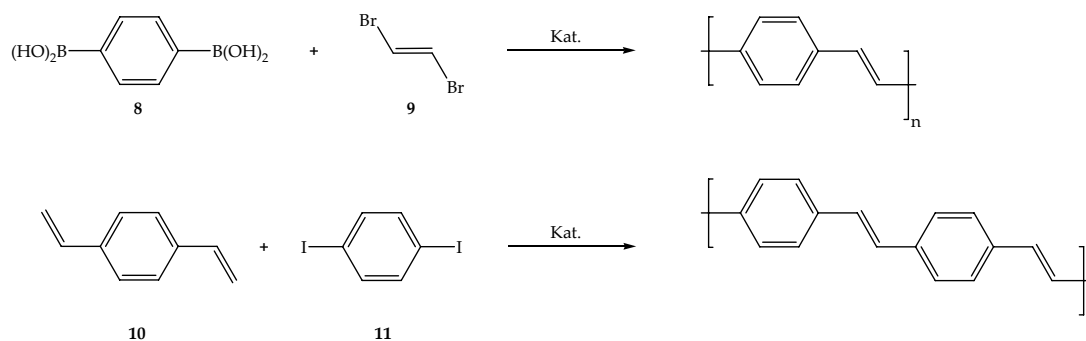
Kapitel 2

Strategien zur Synthese von PPVs

Das Poly(*p*-phenylen-vinyl) ist synthetisch über eine große Vielfalt an Methoden zugänglich, die in Bezug auf die jeweilige PPV-Zielstruktur oder die angestrebte Molmasse ausgewählt werden können. Hier kommen z. B. die SUZUKI-^[16], HECK-^[17], WITTIG-HORNER-^[15] oder KNOEVENAGEL-Polykondensation^[13] in Frage. Im Folgenden werden hierzu einige Beispiele vorgestellt.

2.1 PPVs durch Schrittwachstums-Reaktionen

In Schema 2.1 sind zwei Beispiele für den Fall einer Übergangsmetall-katalysierten Polykondensation zum PPV gezeigt, die so genannte SUZUKI- und die HECK-Kupplung.



Schema 2.1 Übergangsmetall-katalysierte PPV-Synthesen: SUZUKI- und HECK-Polykondensation. Die üblicherweise vorhandenen, löslichkeitsvermittelnden Seitenketten R sind hier – wie auch in den nachfolgenden Schemata – der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

Für die SUZUKI-Kreuzkupplung benötigt man als Edukte z. B. eine 1,4-Benzoldiboronsäure (8) und *trans*-1,2-Dibromethen (9). Hingegen kann bei der HECK-Polykondensation *p*-Divinylbenzol (10) mit z. B. 1,4-Diiodbenzol (11) zum PPV umgesetzt werden. Die Polykondensation erfolgt in beiden Fällen Palladium-katalysiert, wobei die Poly-

kondensationsgrade typischerweise im Bereich von nur 10 bis 50 liegen. Ein Vorteil der HECK-Kupplungsreaktion im Vergleich zur SUZUKI-Reaktion liegt in der Möglichkeit, sehr einfach Copolymere durch Variation der beiden Monomerbausteine aufbauen zu können^[18]. Dem gegenüber steht das Problem, dass der HECK-Katalysezyklus durchschnittlich in jeder fünften Wiederholungseinheit eine 1,1-Substitution der Ethyleneinheit^[19,20] generiert – Abbildung 2.1. Diese wird als »Exomethylen-Defekt« bezeichnet und könnte sich – was allerdings noch nicht restlos aufgeklärt ist – z. B. durch Unterbrechung der effektiven Konjugationslänge bzw. durch die erhöhte chemische Reaktivität im Vergleich zur regulären *trans*-1,2-Verknüpfung empfindlich auf die Leistungsparameter – Leuchtdichte, Lebensdauer – von OLEDs auswirken.

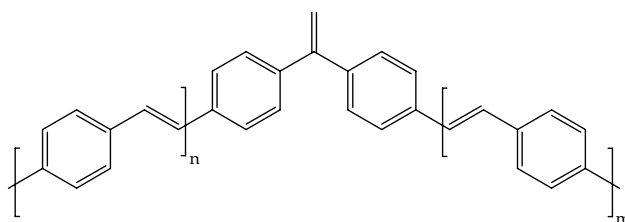
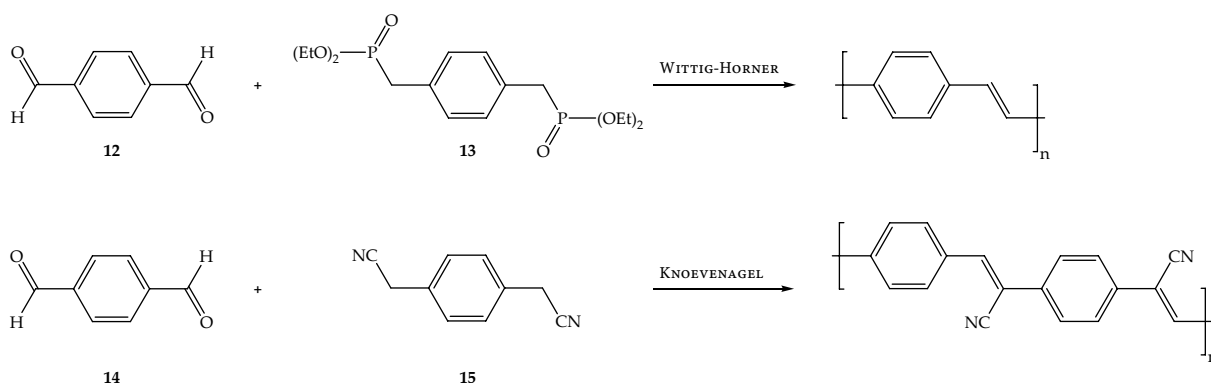


Abb. 2.1 Exomethylen-Defekt im HECK-PPV.

Ein gemeinsamer Nachteil beider Methoden, der SUZUKI- und der HECK-Kupplung, stellt die – nur schwer mögliche – quantitative Entfernung der Katalysatorreste aus dem Polymer dar. Dies ist als kritisch hinsichtlich der Lebensdauer und Effizienz einer OLED anzusehen. Um die Problematik einer im Polymer verbleibenden Verunreinigung durch Übergangsmetallspuren zu umgehen, kann zur PPV-Synthese auf klassische Reaktionen aus der organischen Chemie, wie die WITTIG-HORNER-^[15] oder KNOEVENAGEL-Reaktion^[13], zurückgegriffen werden – Schema 2.2. Hier ist kein Katalysator notwendig. Allerdings erhält man auch hier bestenfalls die gleichen niedrigen Polykondensationsgrade wie bei der SUZUKI- bzw. HECK-Polykondensation.



Schema 2.2 Klassische Polykondensationsreaktionen zur PPV-Synthese: Die WITTIG-HORNER- und KNOEVENAGEL-Reaktion.

Die WITTIG-HORNER-Reaktion erfolgt durch Kondensation eines Terephthalaldehyds^[21] (12) mit einem *p*-Benzoldiphosphonat (13). Der Vorteil gegenüber der WITTIG-Variante, die

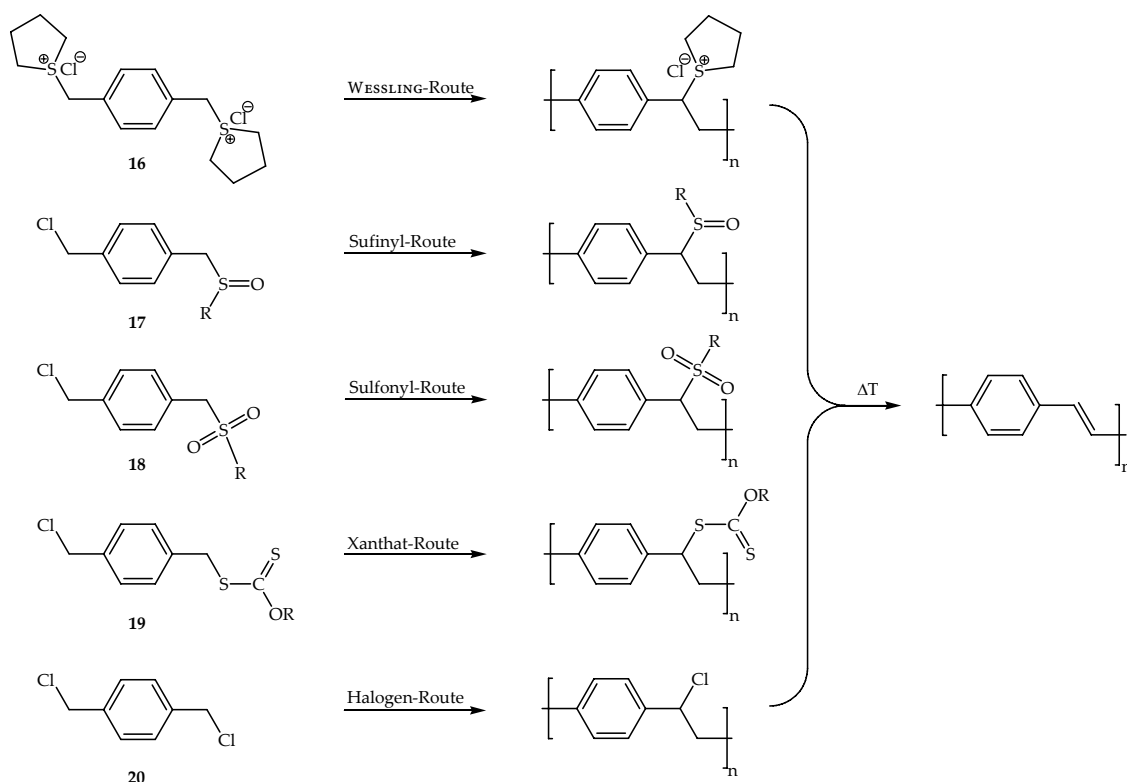
prinzipiell ebenfalls verwendet werden kann, ist, dass die WITTIG-HORNER-Polykondensation zu dem gewünschten all-*trans*-PPV^[21] führt. Im Gegensatz hierzu liefert die WITTIG-Reaktion auch *cis*-konfigurierte Doppelbindungen^[22]. Verwendet man anstelle des *p*-Benzoldiphosphonats (13) ein Bis(cyanomethyl)benzol-Derivat (15), so erhält man das KNOEVENAGEL-Polymer. Mit beiden Varianten – WITTIG-HORNER und KNOEVENAGEL – lassen sich streng alternierende Copolymere synthetisieren. Die Besonderheit der KNOEVENAGEL-Reaktion liegt in der Tatsache, dass hiermit besonders elegant PPVs mit cyanosubstituierten Vinyl-Einheiten erhalten werden können^[13]. Diese Substituenten haben zum einen als Elektronenakzeptoren die im vorigen Kapitel erwähnten Einflüsse auf die elektronische Struktur des Polymeren und können andererseits in polymeranalogen Umwandlungen nachträglich weiter derivatisiert werden.

Abgesehen von den vielen Vorteilen der in diesem Abschnitt vorgestellten Schrittwachstums-Methoden zur Synthese von PPVs gibt es auch einige Nachteile. Das ist z. B. die bereits erwähnte Entfernung des Katalysators bzw. die Bildung von strukturellen Defekten – z. B. Exomethylen-Defekte oder *cis*-Verknüpfungen –, die nach beendeter Polymerisation im Polymer verbleiben. Weiterhin werden als Edukte entweder zwei verschiedene Monomere oder ein difunktionales, unsymmetrisch substituiertes Monomer benötigt, je nachdem, ob die Polymerisation als AB- oder AA/BB-Polykondensation durchgeführt werden soll. Die Synthese dieser Monomere kann sehr aufwendig sein. Mit das größte Problem stellt allerdings der niedrige Polykondensationsgrad und die daraus resultierende niedrige Molmasse der PPVs dar: Die Molmasse ist zum einen für die Filmbildungseigenschaften und andererseits für die Stabilität der Polymerschicht im Betrieb der OLED von zentraler Bedeutung. Ein PPV, das als Emittermaterial in OLEDs zum Einsatz kommt, muss mit einer Schichtdicke zwischen 80 und 150 nm auf die Anode aufgebracht werden. Erfolgt das Aufbringen der organischen Funktionsschicht beispielsweise durch spin coating, so ist das Erreichen solch einer dünnen Polymerschicht – die des weiteren möglichst homogen sein sollte – nur dann möglich, wenn das PPV hochmolekular genug ist, um ein effektives Entanglement der Polymerketten zu gewährleisten.

Aus dem niedrigen Polykondensationsgrad resultiert weiterhin die Problematik, dass ein hoher Anteil an chemisch reaktiven Endgruppen im Polymer verbleibt. Als Alternative zu den diskutierten Schrittwachstumsprozessen mit ihren intrinsischen Einschränkungen bieten sich daher Kettenwachstumsstrategien an, die häufig darüber hinaus als Precursor-Routen realisierbar sind. Mit diesen können viel leichter hochmolekulare Polymere ($P_n > 300$) ausgehend von zumeist nur einem einzigen Monomer synthetisiert werden^[23-25].

2.2 PPVs durch Kettenwachstums-Reaktionen

Bei den häufig als Precursor-Routen durchgeführten Kettenwachstumsprozessen erfolgt die Polymerisation zum PPV in zwei voneinander unabhängigen Schritten. Zuerst wird das Monomer durch Zugabe z. B. einer unterstöchiometrischen Menge an Base zum Precursor-Polymer polymerisiert. Dieses kann in einigen Fällen sogar isoliert und gereinigt werden. Im zweiten und letzten Schritt werden dann die im Precursor verbliebenen Abgangsgruppen durch Erhitzen thermisch oder durch Zugabe von weiterer Base chemisch eliminiert, wodurch die zur Konjugation der Aromaten erforderlichen Vinylen-Einheiten generiert werden. Diese Routen haben somit über das Erreichen deutlich größerer Kettenlängen hinaus zusätzlich den Vorteil, dass zunächst Precursor-Polymere erhalten werden, die in gängigen organischen Lösungsmitteln wie THF und Chloroform – auch ohne löslichkeitsvermittelnden Seitenketten – noch gut bis sehr gut löslich sind und dadurch sehr einfach durch z. B. spin coating auf ein Substrat aufgebracht werden können. In Schema 2.3 ist eine Übersicht über die in der Literatur bekannten Precursor-Routen und die dazugehörigen Monomere gezeigt.

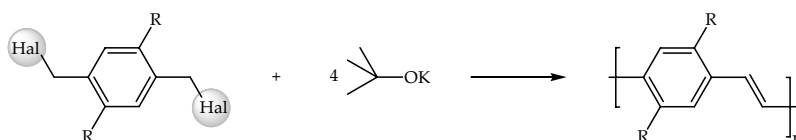


Schema 2.3 Precursor-Routen zur Synthese von hochmolekularen PPVs über Kettenwachstums-Reaktionen. R entspricht z. B. einer Alkyl-Gruppe.

Dies sind difunktionale Sulfoniumhalogenide **16** für die bereits in der Einleitung erwähnte »WESSLING-Route«^[26-28], Sulfoxide **17** für die »Sufinyl«-^[29-32], Sulfone **18** für die »Sulfonyl«-^[29-31], Xantogenate **19** für die »Xanthat«-^[33,34] und Benzylhalogenide **20** für die »Halogen«-Route^[35-37].

Mit jeder der in Schema 2.3 gezeigten Precursor-Routen – die alle als Kettenwachstumsreaktionen ablaufen – ist es möglich, PPVs mit einem höheren Molekulargewicht zu synthetisieren, als es mit jeder Stufenwachstums-Reaktion möglich ist. Allerdings werden – wie bereits angesprochen – dazu meist zwei Arbeitsschritte benötigt, um zum vollständig durchkonjugierten Polymer zu kommen: Eine quantitative Eliminierung der im Polymer verbliebenen Abgangsgruppen ist vielfach erst durch wiederholtes Erhitzen oder erneute Basenzugabe möglich^[38]. Dabei können des weiteren niedermolekulare Eliminierungsprodukte entstehen, die teilweise im Polymer verbleiben und sich negativ auf die Effizienz und Lebensdauer von OLEDs auswirken können.

Aus der bisherigen Diskussion folgt, dass es wünschenswert wäre, PPVs über eine Route zu synthetisieren, die ohne Katalysator auskommt und mit der hochmolekulare und gleichzeitig gut lösliche PPV-Derivate in nur einem Polymerisationsschritt synthetisiert und anschließend leicht aufgereinigt werden können. Weiterhin sollte diese Route eine einfache Anpassung der Emissionswellenlänge durch Variation der lateral gebundenen Substituenten zulassen. Um allen diesen Anforderungen gerecht zu werden, erweist sich die so genannte GILCH-Route als besonders viel versprechend. Es handelt sich bei dieser formal um die in Schema 2.3 gezeigte »Halogen«-Precursor-Route, wenn diese in einer Variante durchgeführt wird, bei der von Anfang an mit einem Überschuss an Base (4 Äquivalente) gearbeitet wird und diese dann somit apparent zum PPV führt – Schema 2.4.



Schema 2.4 Bruttoreaktionsgleichung der GILCH-Reaktion.

Obwohl die GILCH-Route bereits technisch zur Synthese von PPVs eingesetzt wird, ist sie noch immer Gegenstand zahlreicher Forschungsaktivitäten. Das liegt darin begründet, dass diese Methode zwei Probleme mit sich bringt, die mittlerweile zwar praktisch weitgehend gelöst, aber noch nicht in Bezug auf ihre Ursachen verstanden sind: Es handelt sich hierbei einerseits um das so genannte »Vergelen« des Reaktionsansatzes und andererseits um die Bildung typischer »struktureller Defekte« in der Polymerkette. Der Prozess des Vergelens ist ein Phänomen, das prinzipiell immer während einer GILCH-Polymerisation auftreten kann. Der komplette Ansatz bildet dann eine unlösliche, zusammenhängende Masse, die nicht weiter verarbeitet werden kann. Was diesen Effekt noch eigenartiger macht, ist die Tatsache, dass sich die gebildeten Gele oftmals nach langem Rühren oder zusätzlichem Erhitzen wieder in homogene Lösungen zurückverwandeln. Von diesem ungewöhnlichen

Phänomen abgesehen, stehen auch einige charakteristische Defektstrukturen in den GILCH-PPVs im Verdacht, sich besonders negativ auf die Leistungsfähigkeit der hieraus hergestellten OLEDs auszuwirken. Um diese beiden Einschränkungen der GILCH-Reaktion endgültig in den Griff zu bekommen, wurden insbesondere in den letzten 10 Jahren intensive Bemühungen unternommen. Viele in diesem Kontext publizierte Arbeiten zielten dabei auf ein essentiell besseres Verständnis des zugrunde liegenden Reaktionsmechanismus ab.

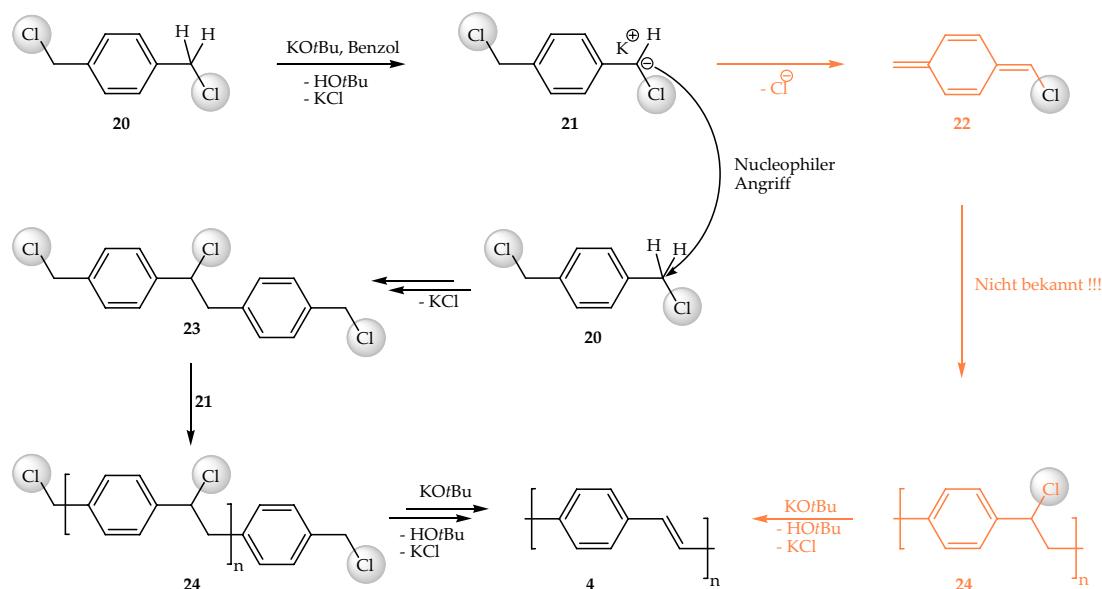
Kapitel 3

Die GILCH-Polymerisation

Für eine bessere Übersicht der Thematik wird im Folgenden zunächst die Originalarbeit von GILCH eingeführt und anschließend der Wissensstand über den Mechanismus der GILCH-Polymerisation, so wie er bis zu dem Beginn dieser Arbeit in der Literatur vorgelegen hat, vorgestellt.

3.1 Die Originalarbeit von GILCH

Der Titel der Originalarbeit von GILCH lautet: »Polymerization of Halogenated *p*-Xylenes With Base«^[39]. GILCH *et al.* setzten α,α' -Dichlor-*p*-xylol (**20**) mit Kalium-*tert.*-butanolat in Benzol um und erhielten ein hellgelbes, unlösliches, stark fluoreszierendes, pulveriges Polymer, welchem sie die in Schema 3.1 gezeigte PPV-Struktur **4** zuordneten.



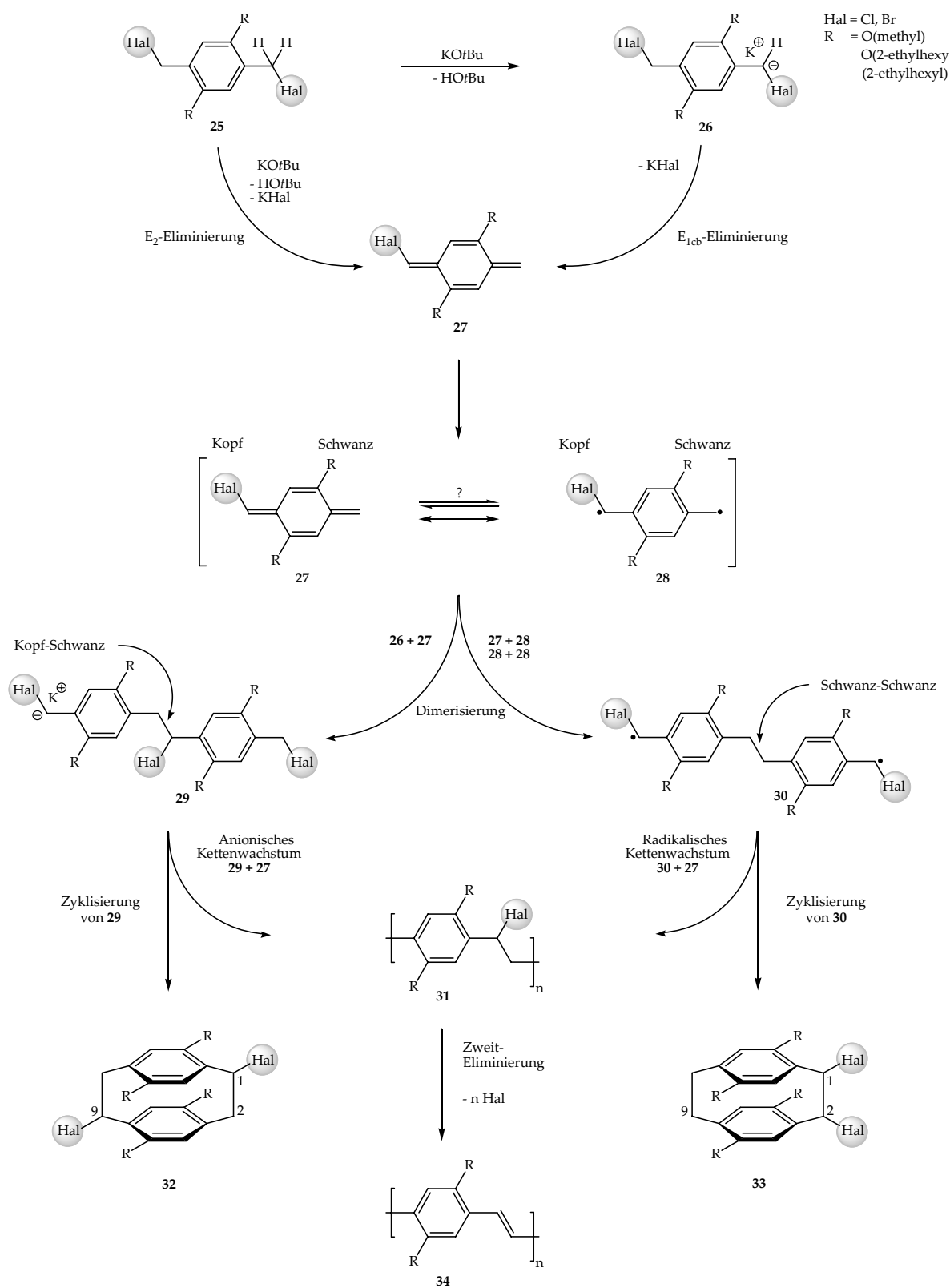
Schema 3.1 Vorschlag von GILCH zum Polymerisationsmechanismus – 1966. Der schwarze Weg entspricht der postulierten Polykondensation und der orangefarbene Weg einer hinsichtlich des Wachstumsmechanismus nicht näher spezifizierten Alternative.

Als erste mechanistische Vorstellung zur Bildung dieses Produktes wurde eine Polykondensationsreaktion vermutet – siehe schwarzer Reaktionspfad in Schema 3.1. GILCH hatte hierzu die Vorstellung, dass die Polykondensation durch eine Deprotonierung von **20** zum Anion **21** initiiert wird. Dieses greift im folgenden Schritt ein weiteres Monomer **20** nucleophil an, wodurch nach Abspaltung von KCl das Dimer **23** gebildet wird. Ausgehend von diesem führt eine Substitution der terminalen Benzylchlorid-Gruppen durch das Anion **21** dazu, dass die Polymerkette stufenweise wächst. Die vielfache Wiederholung dieser Reaktionssequenz führt schließlich zur Bildung des Precursor-Polymers **24**. Dieses wird im letzten Reaktionsschritt mit einem weiteren Äquivalent Base in einer zweiten Dehydrohalogenierung in das PPV **4** überführt.

Um diesen mechanistischen Vorschlag zu überprüfen, wurde die Reaktion schon seinerzeit einmal mit einem großen Überschuss an Base und ein zweites Mal mit einem Unterschuss – 30 Mol-% in Bezug auf das Monomer – durchgeführt. Handelte es sich um eine Schrittwachstumsreaktion, so müsste sich das Molekulargewicht gemäß der CAROTHERS-Gleichung¹⁾ sehr stark vom Umsatz abhängig zeigen. Das Produkt war jedoch in beiden Fällen – zumindest nach Aussage der Elementaranalyse – identisch, was zur Verwerfung des mechanistischen Ansatzes über ein Schrittwachstum führte. Anschließend wurde das oben skizzierte Experiment mit 30 Mol-% Base nochmals, nun allerdings in hoher Verdünnung wiederholt, was zu einem weißen Polymer führte. Dieses war löslich und konnte durch eine erneute Basenzugabe bzw. durch trockenes Erhitzen in das bereits bekannte gelbe, unlösliche Polymer überführt werden. Das weiße Zwischenprodukt konnte mit Hilfe der Elementaranalyse als Poly(α -chlor-*p*-xylylen) (PPX) (**24**) identifiziert werden. Dieser Befund führte GILCH zu der Idee, dass die Deprotonierung von **20** in Benzylstellung nicht zu dem Anion **21**, sondern aufgrund einer schnellen oder simultanen Eliminierung eines Chloridanions zu der chinoiden Zwischenstufe **22** führt, die dann im Sinne einer Kettenwachstums-Reaktion zum PPV **4** polymerisiert – orangefarbener Weg in Schema 3.1. Allerdings hatte GILCH zu diesem Zeitpunkt noch keine konkrete Vorstellung davon, wie die Polymerisation des *p*-Chinodimethans **22** zum Endprodukt **4** ablaufen könnte. Daraus ergab sich für zukünftige Arbeiten die Notwendigkeit, erstens zu zeigen, ob das postulierte *p*-Chinodimethan **22** tatsächlich gebildet wird, dass es sich bei diesem – zweitens – um das polymerisationsaktive Monomer handelt, und – drittens – nach welchem Mechanismus das Wachstum der Polymerketten abläuft.

¹⁾ $P_n = 1/(1-p)$; P_n entspricht dem Polykondensationsgrad und p dem Umsatz. Die Carothers-Gleichung sagt aus, dass hohe Polykondensationsgrade nur durch hohe Umsätze erreicht werden können.

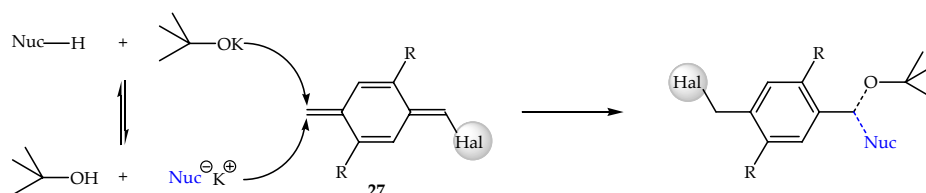
3.2 Übersicht über den Kenntnisstand der GILCH-Polymerisation zum Beginn dieser Arbeit



Schema 3.2 GILCH-Polymerisation: Radikalisches versus anionisches Kettenwachstum.

Seit der ersten systematischen Untersuchung von GILCH und WHEELWRIGHT zur Polymerisation von α,α' -Dichlor-*p*-xylol (**20**) zum PPV **4** gab es eine große Anzahl an Publikationen, die sich mit der Aufklärung des Polymerisationsmechanismus beschäftigt haben. Obwohl die Bruttoreaktionsgleichung recht einfach erscheint – siehe Schema 2.4 –, konnte der Mechanismus der GILCH-Reaktion seither nicht in allen Details aufgeklärt werden. In der Literatur werden im Wesentlichen zwei Wachstumsmechanismen diskutiert: Radikalisches und anionisches Kettenwachstum. Ein Überblick über den Kenntnisstand zur GILCH-Polymerisation zu Beginn dieser Arbeit ist in Schema 3.2 gezeigt. Unabhängig vom Mechanismus des Kettenwachstums selbst, ist man sich in der Literatur seit geraumer Zeit darüber einig, dass im ersten Schritt der GILCH-Reaktionssequenz das Ausgangsmaterial, ein α,α' -Dihalogen-*p*-xylol-Derivat **25**, mit Kalium-*tert.*-butanolat zu einem *p*-Chinodimethan-Intermediat **27** umgesetzt wird. Für die Bildung des *p*-Chinodimethans **27** werden zwei Mechanismen diskutiert: Eine konzertierte 1,6-Dehydrohalogenierung, die direkt zum *p*-Chinodimethan **27** führt oder – alternativ – eine zunächst erfolgende Deprotonierung zum Anion **26**, gefolgt von einer zeitlich verzögerten Chlorideliminierung. Im ersten Fall handelt es sich um eine E_2 -, in letzterem um eine E_{1cb} -Eliminierung. Für das Anion **26** wie für das *p*-Chinodimethan **27** gab es allerdings lange keinen experimentellen Beweis. Das *p*-Chinodimethan konnte schließlich von WIESECKE nachgewiesen werden^[47] und ist sehr wahrscheinlich das eigentliche polymerisationsaktive Monomer, was jedoch noch nicht endgültig bewiesen war. Ebenfalls unklar war, ob das *p*-Chinodimethan **27** radikalisch oder ionisch zum PPV **34** polymerisiert.

Für die Variante des anionischen Kettenwachstums wurde vorgeschlagen, dass das *p*-Chinodimethan **27** beispielsweise von dem Anion **26** unter der Bildung des Dimers **29** angegriffen wird. Anschließend kann dieses wiederum das *p*-Chinodimethan **27** nucleophil angreifen und dadurch die Polymerisation im Sinne einer anionischen Polymerisation starten. Eine wiederholte Addition des *p*-Chinodimethans **27** an das anionische Kettenende führt demnach schließlich zu dem Precursor-Polymer **31**. Die Initiierung der Polymerisation muss jedoch nicht zwangsläufig über das Dimer **29** ablaufen. Hierzu wurden in der Literatur eine Reihe von alternativen Möglichkeiten diskutiert – siehe Schema 3.3^[39-42].



Schema 3.3 Alternative zum anionischen Kettenstart durch das Dimer **29**.

Es ist dementsprechend ebenfalls denkbar, dass das Kalium-*tert.*-butanolat das *p*-Chinodimethan **27** direkt attackiert oder durch Deprotonierung ein Nucleophil generiert, das im Anschluss eine Polymerkette starten kann.

Für den Fall des radikalischen Kettenwachstums wird teilweise davon ausgegangen, dass das *p*-Chinodimethan **27** mesomer oder in einem Gleichgewicht mit seiner diradikalischen Form **28** vorliegt. Die Existenz des Diradikals **28** konnte experimentell allerdings noch nie bewiesen werden. Ein solches Diradikal schien nach dem damaligen Wissensstand jedoch notwendig, um die Bildung des radikalischen Dimers **30** – durch z. B. Addition des Diradikals **28** an ein *p*-Chinodimethan **27** – erklären zu können. Der Aufbau der Polymerkette erfolgt demnach – durch das radikalische Dimer initiiert – über sukzessive Addition von weiterem *p*-Chinodimethan **27** an das radikalische Kettenende zum Precursor-Polymer **31**. Hierzu ist alternativ – zumindest grundsätzlich – auch eine Radikalrekombination von **28** mit sich selbst denkbar. Das Precursor-Polymer **31** wird abschließend – sowohl für die anionische wie auch für die radikalische Variante – in einer 1,2-Eliminierung des in jeder Wiederholungseinheit vorhandenen benzylichen Halogenatoms und eines benachbarten Wasserstoff als HX – durch den Überschuss an Base – in das PPV **34** überführt, wobei die vinylische Doppelbindung *trans*-konfiguriert ist.

Aus der Diskussion, ob die Polymerisation durch das Dimer **29** oder **30** initiiert wird, konnten weitere Schlüsse zum Mechanismus der GILCH-Polymerisation gezogen werden. Wie bereits erklärt, könnte jedes der beiden Dimere **29** und **30** durch Addition von weiterem *p*-Chinodimethan **27** prinzipiell eine wachsende Polymerkette im Sinne einer anionischen bzw. radikalischen Polymerisation starten. WIESECKE^[45] konnte jedoch zeigen, dass in einer Nebenreaktion durch intramolekulare Zyklisierung des Dimers *p*-Cyclophane gebildet werden. Die NMR-spektroskopische Analyse der Nebenprodukte ergab, dass ausschließlich das in Schema 3.2 gezeigte 1,2-Dihalogen-[2,2]-*p*-cyclophan **33** entsteht, was auf das radikalische Dimer **30** als Vorstufe hindeutet. Würde stattdessen das anionische Dimer **29** gebildet werden, so wäre zu erwarten, dass als Nebenprodukt das 1,9-Dichlor-[2,2]-*p*-cyclophan **32** entsteht. Dieses wurde jedoch nicht gefunden. Daraus folgte, dass die GILCH-Polymerisation – erstens – durch ein Dimer gestartet wird, und dass es sich – zweitens – hierbei um das radikalische Dimer **30** handeln muss. Aus der Nebenproduktanalyse konnte weiterhin gezeigt werden, dass die Dimerisierung – hier gibt es prinzipiell die drei Möglichkeiten: Kopf-Schwanz (äquivalent zu Schwanz-Kopf), Schwanz-Schwanz und Kopf-Kopf – stets als »Schwanz-Schwanz-Kupplung« abläuft^[40], also zum am besten stabilisierten Diradikal führt. Die anschließende Polymerisation – die Addition des *p*-Chinodimethans **27** an das aktive Ende der wachsenden Polymerkette – erfolgt in über 95 % aller Fälle im Sinne einer »Kopf-Schwanz-Selektivität«.

3.3 Defektstrukturen in GILCH-PPVs

Ein weiteres ungelöstes Problem der GILCH-Polymerisation war, dass während des Kettenwachstums in mehr oder minder großem Ausmaß auch Wiederholungseinheiten entstehen, die strukturell von der regulären Wiederholungseinheit abweichen. Diese werden

als »Defektstrukturen« bezeichnet und können sich empfindlich auf die Effizienz und Lebensdauer von OLEDs auswirken^[46]. So konnte schon früh herausgefunden werden, dass während der Polymerisation nicht nur strukturperfekte Wiederholungseinheiten – *trans*-Konfiguration der Doppelbindung – entstehen, sondern auch so genannte Tolan-Bis-Benzyl-Defektstrukturen – siehe Abbildung 3.1.

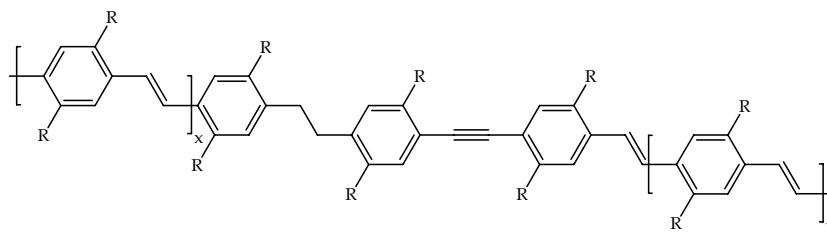


Abb. 3.1 Tolan-Bis-Benzyl-Defekt (TBB) in einer PPV-Kette. R entspricht einer Alkyl- oder Alkoxy-Seitenkette.

Dieses wurde nachgesagt, dass sie sich negativ auf die Lebensdauer auswirken^[46]. Die Häufigkeit dieses TBB-Strukturelements konnte durch Verwendung von ¹³C-markierten Monomeren auf bis zu 6 % in Bezug auf die reguläre Wiederholungseinheit im Polymer abgeschätzt werden^[47,48].

Eine weitere Defektstruktur in GILCH-PPVs sind vermutlich die während der Polymerisation – im Zuge z. B. der zweiten Dehydrohalogenierung – nicht quantitativ aus dem Precursor-PPV eliminierten Halogenbenzyl-Gruppen.

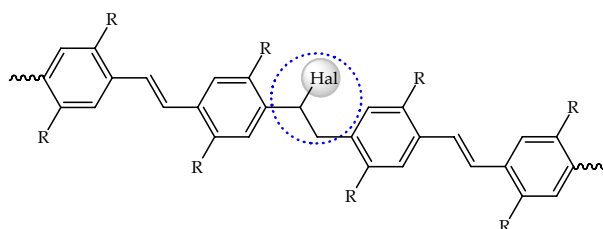


Abb. 3.2 Vermutlich im PPV verbleibende Halogenbenzyl-Gruppen. R entspricht einer Alky- oder Alkoxy-Seitenkette.

JOHANSSON *et al.*^[49] zeigten für das phenylsubstituierte PPV Poly[2-(2',5'-bis(2''-ethylhexoxy)phenyl)-1,4-phenylen-vinyl)], dass bis zu 4.4 % nicht eliminierte Brombenzyl-Defekte im Polymerrückgrat verbleiben können und dass sich diese negativ auf die Photolumineszenzeffizienz auswirken. Daher ist ebenfalls anzunehmen, dass dieses Strukturelement zu einer reduzierten Lebensdauer in OLEDs führt.

Zielsetzung

Das Hauptziel dieser Arbeit stellte die Aufklärung des Gesamtmechanismus der GILCH-Polymerisation dar, also die chronologische Abfolge der einzelnen Reaktionsschritte vom eingesetzten Monomer bis hin zum fertigen PPV. Hierzu war es in einem ersten Schritt notwendig, das letztendlich wirklich polymerisationsaktive Monomer experimentell zu identifizieren – bzw. den abschließenden Beweis dafür zu erbringen, dass es sich bei dem *p*-Chinodimethan – wie bisher angenommen, aber noch nicht abschließend belegt – tatsächlich um das polymerisationsaktive Monomer handelt. Um dies zu zeigen, musste wiederum eine Methodik entwickelt werden, mit der das *p*-Chinodimethan quantitativ gebildet werden kann, um dann im folgenden Schritt zeigen zu können, dass hieraus auch tatsächlich das erwartete PPV entsteht. Im Anschluss daran war die Frage zu klären, auf welche Art und Weise das Kettenwachstum zum PPV stattfindet – radikalisch oder ionisch. Durch entsprechende Experimente sollte versucht werden, einen der beiden Wachstumsmechanismen zu favorisieren bzw. auszuschließen. War der Wachstumsmechanismus geklärt, musste desweiteren die Frage beantwortet werden, durch welche Spezies – z. B. die Dimere **29** oder **30** – die Polymerisation ursprünglich initiiert wird. Für den Fall, dass die Polymerisation durch das radikalische Dimer **30** gestartet wird, müsste auch genauer untersucht werden, wie sich dieses z. B. aus dem *p*-Chinodimethan bildet und wieso es zur Konkurrenzreaktion der Cyclodimerisierung zum *p*-Cyclophan kommt. In Verbindung damit war ebenfalls die Ursache der TBB-Defekte sowie anderer Defekte zu adressieren.

Während der PPV-Synthese nach GILCH kann weiterhin das Problem auftreten, dass der Reaktionsansatz während der Polymerisation vollständig vergelt. Das gebildete Gel ist für den Einsatz in OLEDs ungeeignet und muss verworfen werden, falls es sich nicht durch verlängertes Rühren bzw. Erhitzen wieder in Lösung bringen lässt. Daher sollte in dieser Arbeit versucht werden die Ursachen, die zur Bildung des Gels führen zu verstehen, um dessen Bildung effektiv verhindern zu können.

Im Zusammenhang mit der Diskussion über die Gelbildung ist in der Literatur weiterhin bekannt, dass durch die Zugabe von monofunktionalen Benzylhalogeniden zur GILCH-Polymerisation das Molekulargewicht der resultierenden PPVs eingestellt werden kann. Allerdings war die Wirkweise der Benzylhalogenide auf die GILCH-Polymerisation

nicht verstanden bzw. die publizierten Daten wiesen eine schlechte Reproduzierbarkeit auf. Daraus ergaben sich als weitere Ziele dieser Arbeit – erstens – den Einfluss von Benzylhalogeniden auf die GILCH-Polymerisation zu verstehen und – zweitens – ein Konzept zu entwickeln, wie die Molmassen der PPVs reproduzierbar eingestellt werden können.

Die GILCH-Synthese stellt eine industriell intensiv genutzte Methode dar, um lösliche PPV-Derivate für den Einsatz in OLEDs zu synthetisieren. Um die Leistungsfähigkeit von PPVs als Emitter weiter steigern zu können, besteht daher ein sehr großes Interesse, Polymere mit einer möglichst geringen Konzentration an intrinsischen Defektstrukturen zu synthetisieren, da diese einen signifikanten Einfluss auf die Lebensdauer haben können^[46,49]. Für die Realisierung dieser Anforderung stand an erster Stelle die Notwendigkeit, den Mechanismus der GILCH-Polymerisation in allen Einzelheiten zu verstehen. Nach der Beendigung dieser Studien sollte untersucht werden, ob das erworbene Verständnis zum Polymerisationsmechanismus auch tatsächlich dabei hilfreich ist, die Leistungsfähigkeit von PPVs insgesamt signifikant zu verbessern. Hierzu sollten als erstes OLEDs mit dem in dieser Arbeit – nach einer Standardmethode synthetisierten – PPV gebaut und charakterisiert werden. Die Basischarakterisierung der OLEDs erfolgt über die Bestimmung der Kennlinie – Strom-Spannungs-Charakteristik –, der Leuchtdichte und der Lebensdauer. Anschließend sollte durch eine gezielte Modifizierung der Polymerisationsbedingungen einerseits versucht werden, die Konzentration von intrinsischen Defektstrukturen zu verringern, um auf der anderen Seite dadurch die Leistungsfähigkeit der synthetisierten PPVs in OLEDs zu verbessern. Um den Einfluss von intrinsischen Defektstrukturen auf das Ermüdungsverhalten von OLEDs abschätzen zu können, war es des weiteren notwendig, das Vorhandensein und die Menge der im Polymer verbliebenen Defekte quantitativ zu analysieren und mit der Lebensdauer der OLEDs zu korrelieren.

Abgesehen von der Langzeitstabilität der organischen Halbleiterschicht sind Größen wie die Leuchtdichte und die Energieeffizienz sehr wichtige Parameter zur Beurteilung der Leistungsfähigkeit von polymerbasierten Leuchtdioden. An dieser Stelle sollte durch einen Vergleich von Dioden aus PPVs mit strukturell unterschiedlichen Wiederholungseinheiten – durch Variation der lateral gebundenen Substituenten – qualitativ etwas über die Leistungsparameter einer OLED in Abhängigkeit vom Substitutionsmuster des Polymerrückgrats ausgesagt werden.

Kapitel 4

Synthese der in dieser Arbeit verwendeten Monomere

4.1 Monomerdesign

Bei der Planung der mechanistischen Untersuchungen zur GILCH-Polymerisation war die Wahl des Monomers eine zentrale Fragestellung. An dieses sind – entsprechend der Zielsetzung – folgende Bedingungen zu stellen: Das Monomer und auch das daraus resultierende Polymer müssen im Reaktionsmedium und in den für die Polymeranalytik bzw. für die Verarbeitung der PPVs erforderlichen Lösungsmitteln sehr gut löslich sein. Um eine hohe Löslichkeit zu gewährleisten, ist das Anbringen von löslichkeitsvermittelnden Seitenketten notwendig. Hierfür gibt es mehrere Möglichkeiten, was am Beispiel von Poly[2-methoxy-5-(2'-ethylhexoxy)-1,4-phenylen-vinyl] (**5**) – MEH-PPV – und Poly[bis-2,5-(2'-ethylhexoxy)-1,4-phenylen-vinyl] (**35**) – EHO-PPV – erläutert wird.

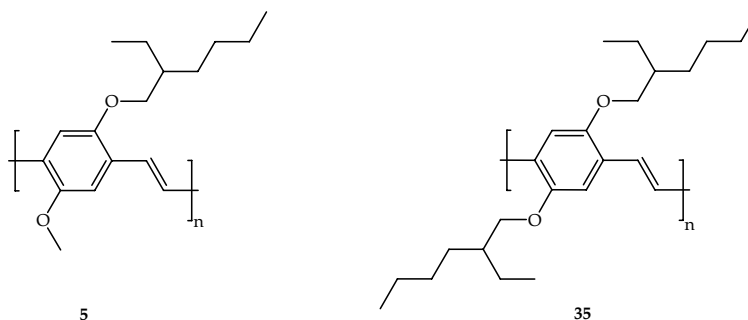


Abb. 4.1 Die Wahl der Seitenketten ist für die Löslichkeit von PPVs entscheidend. Hier sind die Strukturen von MEH- (**5**) und EHO-PPV (**35**) gezeigt.

Prinzipiell gilt, dass sowohl die Einführung von zwei strukturell verschiedenen Alkoxy-Seitenketten am Aromat – z. B. eine kurze Methoxy- und eine längere 2-Ethylhexoxy-Seitenkette – als auch von zwei identischen, jedoch verzweigten Seitenketten – z. B. 2-Ethylhexoxy-Seitenketten – die Löslichkeit besonders stark erhöht. Abgesehen von dem Aspekt der Löslichkeit hat die Verwendung von zwei identischen Seitenketten für die durchzuführenden NMR-spektroskopischen Analysen den Vorteil, dass hierdurch die Anzahl der möglichen isomeren Strukturen der Intermediate, wie auch der Nebenprodukte,

so gering wie möglich gehalten wird. Hierdurch vereinfacht sich die spektroskopische Analyse erheblich. Weiterhin könnte es durch eine Variation der lateral gebundenen Substituenten – z. B. Alkoxy- versus Alkyl-Seitenketten – möglich sein, zusätzliche Informationen über die Aktivierung der Ausgangsmaterialien und Intermediate in Abhängigkeit mesomerer, induktiver oder sterischer Effekte zu erhalten. Darüber hinaus ist für die Aktivierung des Monomers die Qualität der Abgangsgruppe in Benzylstellung von entscheidender Bedeutung. Da es mit Monomeren mit Chlor-Abgangsgruppen bisher nicht möglich war^[63], das entsprechende *p*-Chinodimethan quantitativ zu generieren, wurden in dieser Arbeit Bis-Benzylbromide als Startmaterial eingesetzt. Hierfür würde man eine deutlich erhöhte Reaktivität erwarten. Aus diesen Überlegungen heraus ergaben sich die zwei Grundstrukturen der in dieser Arbeit verwendeten Monomere **36** und **37**.

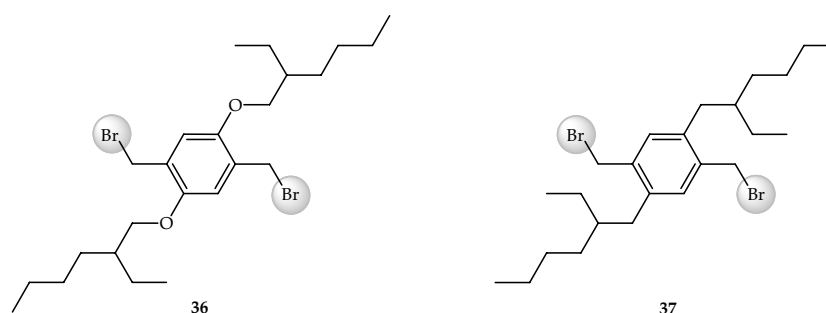
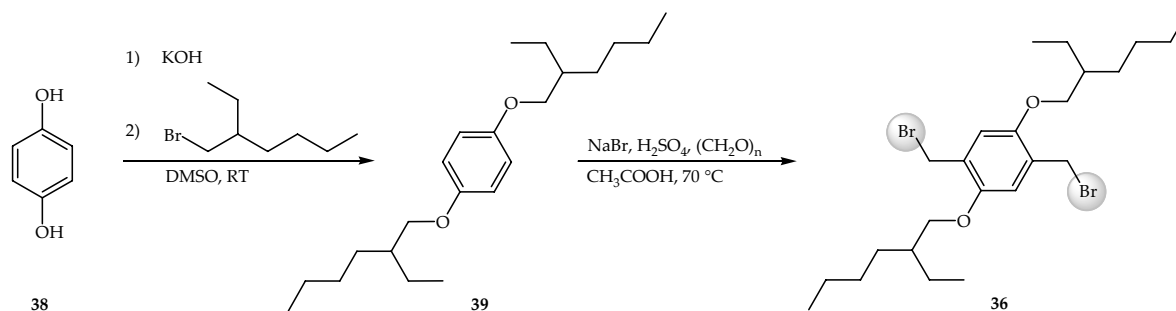


Abb. 4.2 In dieser Arbeit verwendete Modellmonomere: 1,4-Bis(bromomethyl)-2,5-bis(2'-ethylhexoxy)benzol (**36**) und 1,4-Bis(bromomethyl)-2,5-bis(2'-ethylhexyl)benzol (**37**).

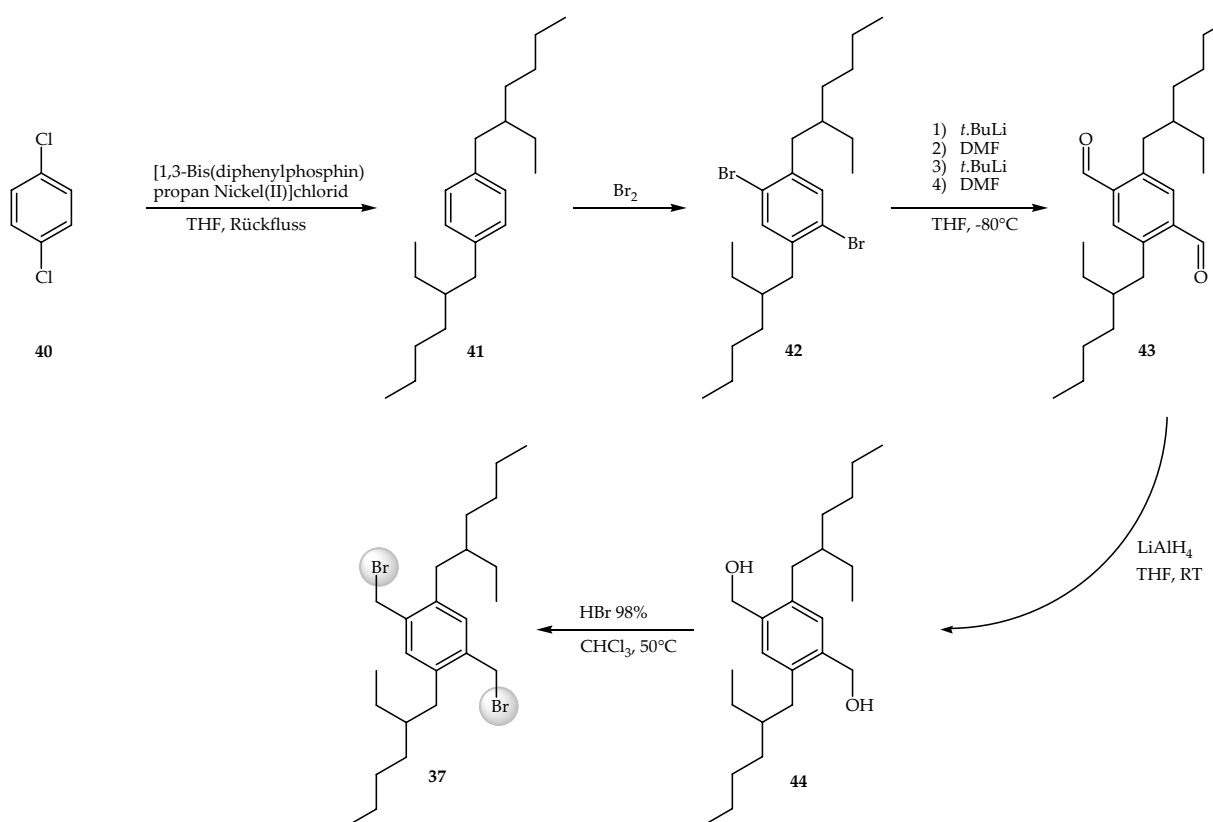
4.2 Synthese der Monomere **36** und **37**

Das Monomer **36** lässt sich in einer Zweistufensynthese ausgehend von Hydrochinon (**38**) darstellen. Hierzu wird dieses zunächst in einer Williamson-Ethersynthese mit KOH in DMSO als Lösungsmittel bei Raumtemperatur deprotoniert und anschließend mit 2-Ethylhexylbromid zum 1,4-Bis(2'-ethylhexoxy)benzol (**39**) umgesetzt – siehe Schema 4.1. Die Zielverbindung **36** lässt sich hieraus durch Reaktion mit *in situ* erzeugtem Formaldehyd in einer BLANC-Reaktion und anschließender nucleophiler Substitution der benzyliischen Hydroxylgruppen mit Bromwasserstoff erhalten.



Schema 4.1 Synthese von 1,4-Bis(bromomethyl)-2,5-bis(2'-ethylhexoxy)benzol (36).

Die Synthese des Alkylmonomers 37 ist aufwändiger als die des Alkoxy-Pendants – siehe Schema 4.2.



Schema 4.2 Synthese von 1,4-Bis(bromomethyl)-2,5-bis(2'-ethylhexyl)benzol (37).

Ausgehend von 1,4-Dichlorbenzol (40) lassen sich die Ethylhexyl-Seitenketten in einer Nickel-katalysierten KUMADA-Reaktion einführen. Durch eine anschließende zweifache elektrophile Substitution am Aromat 41 erhält man das Dibrom-Derivat 42. Dieses lässt sich durch einen Halogen-Metallaustausch und Zugabe von DMF in den Dialdehyd 43 überführen. Durch Reduktion von 43 erhält man den Benzylalkohol 44, der durch Reaktion mit Bromwasserstoffsäure die Synthese des Alkylmonomers 37 komplettiert.

Kapitel 5

Polymersynthese und PPV-Mikrostruktur

In diesem Abschnitt wird die PPV-Synthese, wie sie in dieser Arbeit standardmäßig durchgeführt wurde, besprochen. Als Monomer wurde in jedem Fall – wenn nicht anders beschrieben – das 1,4-Bis(brommethyl)-2,5-bis(2'-ethylhexoxy)benzol (**36**) verwendet.

Die PPV-Synthese erfolgte stets unter Inertgasbedingungen – typischerweise Stickstoff. Hierzu wird das Monomer **36** in THF bei 0 °C vorgelegt (10 mmol·L⁻¹) und mindestens 10 Minuten vorgekühlt. Anschließend wird die Polymerisation durch Zugabe von 4 Äquivalenten Kalium-*tert.*-butanolat (3.3 mol·L⁻¹) gestartet. Durch den Basenüberschuss ist gewährleistet, dass für eine quantitative Erst- und Zweiteliminierung von HBr genug Base zur Verfügung steht. Der Reaktionsansatz verfärbt sich während der Polymerisation innerhalb der ersten 5 Minuten von gelb über orange nach rot, wobei die Viskosität der Polymerlösung stark ansteigt. Nach 30 Minuten wird das Kühlbad entfernt und der Ansatz für weitere 1.5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das PPV **35** in Methanol als roter Feststoff ausgefällt und im Vakuum bei Raumtemperatur über Nacht getrocknet. Die Ausbeute an PPV **35** liegt zwischen 75 und 90 % – bezogen auf das eingesetzte Ausgangsmaterial. Die Charakterisierung des PPVs **35** erfolgt über Gelpermeationschromatographie (GPC) und die NMR-Spektroskopie. In Abbildung 5.1 ist die durch die GPC bestimmte Molmassenverteilung für ein typisches Polymerisationsexperiment in THF als Lösungsmittel gezeigt.

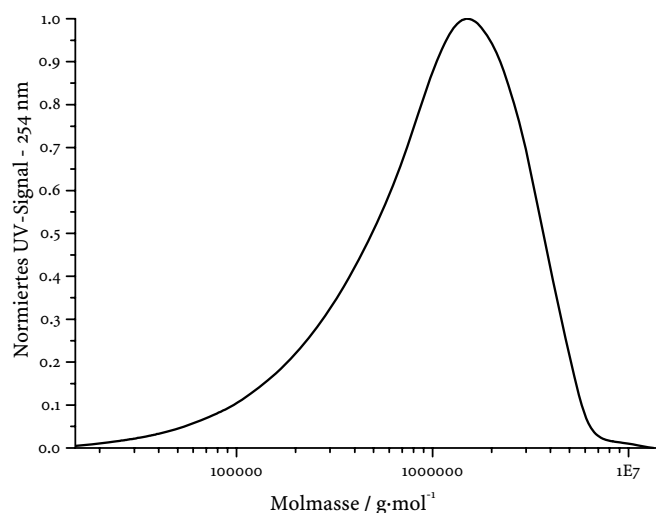


Abb. 5.1 Typische Molmassenverteilung für das EHO-PPV (35). Kalibrierung gegen Polystyrol.

Es ist gut zu erkennen, dass mit der in dieser Arbeit verwendeten Standardsynthesemethode ein monomodal verteiltes und sehr hochmolekulares PPV erhalten wird. Das Maximum der Verteilung liegt – unter Berücksichtigung der mit einer Kalibration gegen Polystyrol verbundenen Unsicherheit – typischerweise bei $1.5 \cdot 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, und die synthetisierten PPVs weisen im Allgemeinen eine Polydispersität von größer als 3 auf – im vorliegenden Fall beträgt diese 3.6.

Der Strukturbeweis für die erhaltenen Polymere erfolgte über die NMR-Spektroskopie. Hierzu ist in Abbildung 5.2 ein repräsentatives ^1H -NMR-Spektrum mit der entsprechenden Signalzuordnung für das Poly[bis-2,5-(2'-ethylhexoxy)-1,4-phenylenvinyl] (35) gezeigt.

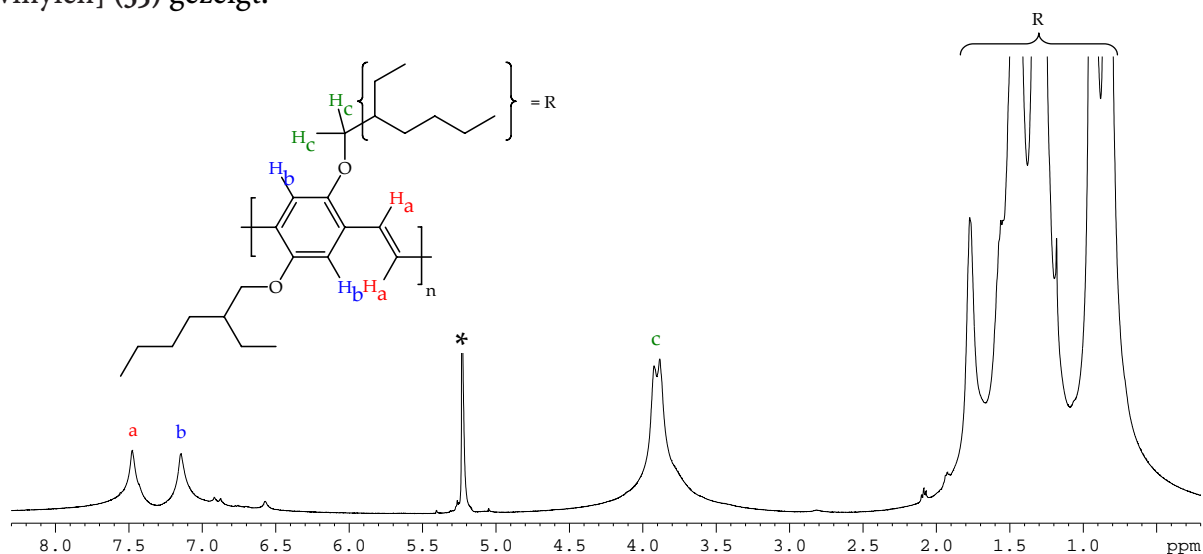


Abb. 5.2 500 MHz ^1H -NMR-Spektrum von Poly[bis-2,5-(2'-ethylhexoxy)-1,4-phenylenvinyl] (35) in CD_2Cl_2 (*).

Bei $\delta \approx 7.5$ ppm ist das Signal der vinylischen und bei $\delta \approx 7.1$ ppm das der aromatischen Protonen vom PPV **35** zu sehen. Beide Signale sind stark verbreitert, was typisch für Polymere ist. Die OCH_2 -Gruppen der Seitenketten absorbieren bei $\delta \approx 3.9$ ppm. Zwischen $\delta = 0.7$ und 1.9 ppm sind deutlich die Signale für die CH -, CH_2 - und CH_3 -Gruppen der Seitenketten zu erkennen, die als Rest R zusammengefasst sind. Anhand der chemischen Verschiebung der vinylischen Protonen ist weiterhin erkennbar, dass das PPV **35** nahezu vollständig in der *trans*-Konfiguration vorliegt. Bei genauerer Betrachtung des Spektrums fällt allerdings auch auf, dass bei $\delta = 2.8$ ppm sowie zwischen $\delta = 6.5$ und 7 ppm noch weitere Signale mit sehr schwacher Intensität vorhanden sind. Diese gehören zu den *cis*-konfigurierten Vinyl Doppelbindungen und den benachbarten aromatischen Protonen bzw. zu dem bereits erwähnten TBB-Defekt. Diese zusätzlichen Signale konnten durch ^{13}C -Anreicherung der Benzylstellung im Monomer und durch Vergleich mit Referenzverbindungen – 2,2',5,5'-Tetramethoxy-*E*- bzw. -*Z*-Stilben, 1,2-Bis(2,5-dimethoxy-phenyl)ethin und 1,2-Bis(2,5-dimethoxyphenyl)ethan – zugeordnet werden^[47] – siehe Abbildung 5.3.

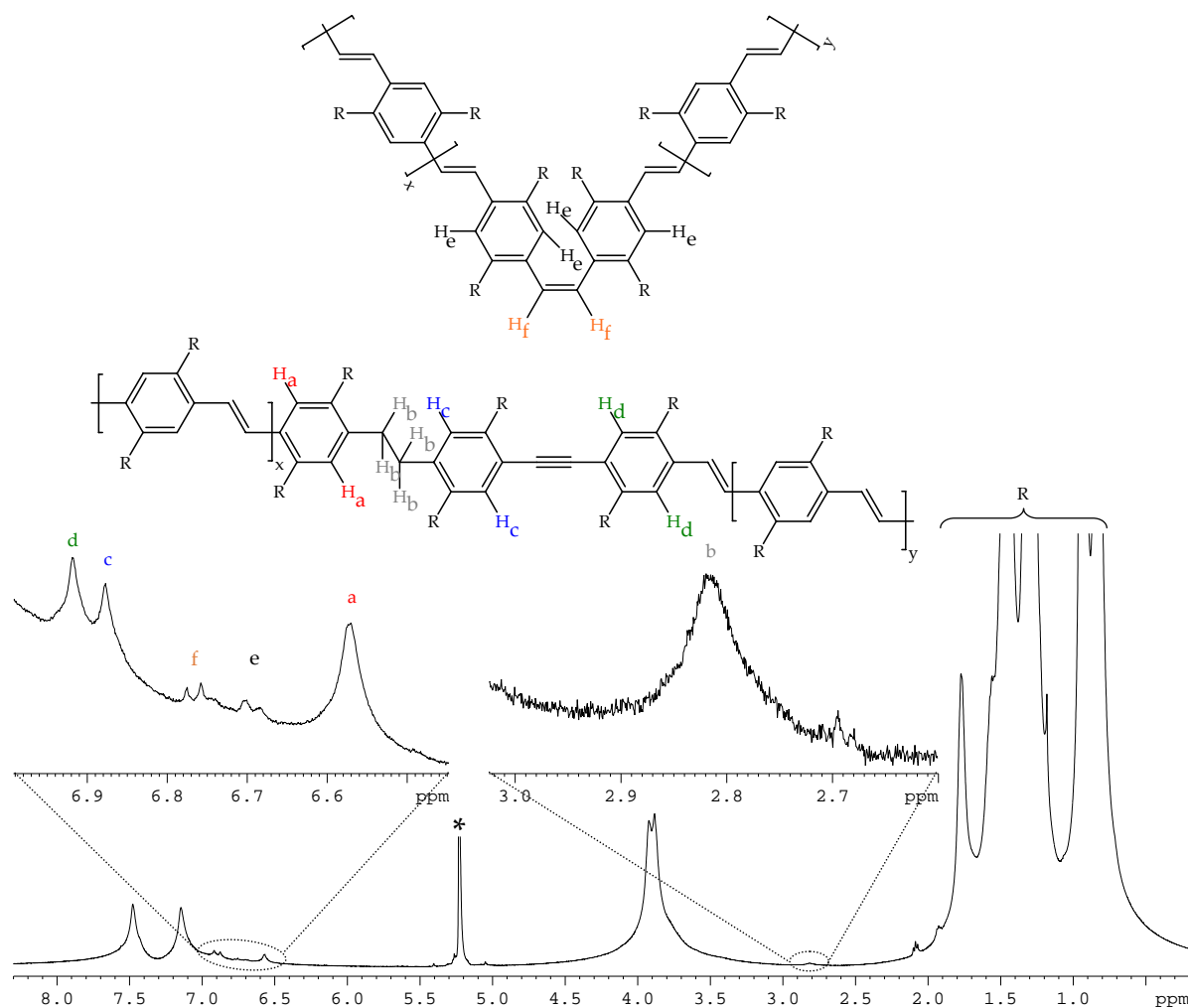


Abb. 5.3 Zuordnung der *cis*-Repetiereinheit und des TBB-Defekts im PPV **35**. Lösungsmittel CD_2Cl_2 (*).

Durch Integration und Vergleich mit der regulären Wiederholungseinheit kann der Anteil der *cis*-Verknüpfungen im EHO-PPV (35) auf 1-2 % abgeschätzt werden, während die TBB-Defekte einen Anteil von 4-5 % der regulären Wiederholungseinheiten ausmachen.

Kapitel 6

Untersuchungen zum Mechanismus der GILCH-Polymerisation

In diesem Kapitel steht der spektroskopische Nachweis der *p*-Chinodimethan-Zwischenstufe – dem vermuteten aktiven Monomer – im Vordergrund. Gelingt es darüber hinaus, diese quantitativ zu generieren, so sollte es im nächsten Schritt möglich sein, zu zeigen, dass das *p*-Chinodimethan tatsächlich zum PPV polymerisiert. Auch wäre auf diesem Weg zu prüfen, ob an der Polymerisation möglicherweise noch weitere – bis jetzt noch nicht bekannte – Intermediate beteiligt sind.

6.1 Monomeraktivierung – *in-situ*-NMR-Studien

Führt man eine GILCH-Polymerisation bei Raumtemperatur in einem NMR-Röhrchen durch, indem man die Edukte durch kurzes Schütteln mischt, so bildet sich bereits nach wenigen Sekunden – wegen der fehlenden Durchmischung – ein Gel.

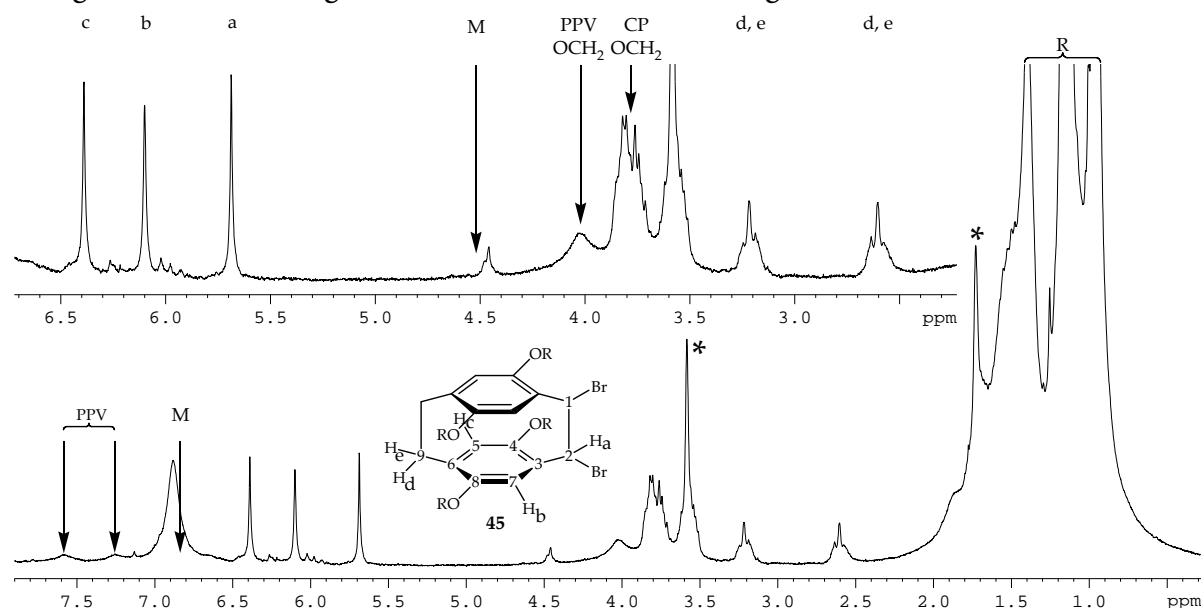
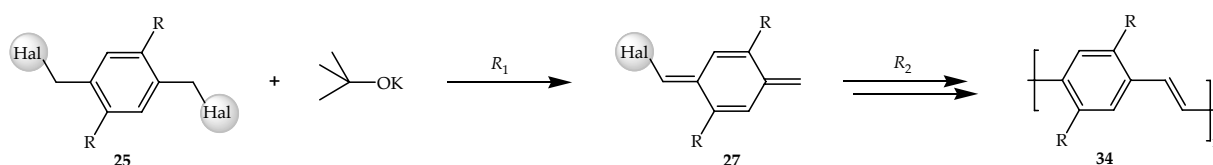


Abb. 6.1 ¹H-NMR-Spektrum (300 MHz) der vergelten Probe 2 Minuten nach dem Mischen der Edukte. Gemessen in THF-d₈ (*). Komplettes Spektrum (unten) mit einer Spreizung zwischen $\delta = 2.1$ bis 6.7 ppm (oben).

In der nachfolgenden NMR-spektroskopischen Untersuchung des Gels – siehe Abbildung 6.1 – lässt sich deutlich erkennen, dass nach einer Reaktionszeit von 2 Minuten das Ausgangsmaterial **36** – im Spektrum ist die Lage charakteristischer Absorptionen durch ein »M« gekennzeichnet – bereits vollständig umgesetzt wurde bzw. das Polymer im Ansatz vorhanden ist – breite Signale bei $\delta = 7.6, 7.25$, und 3.8 ppm. Davon abgesehen fällt weiter auf, dass sechs neue Signale bei $\delta = 6.4, 6.1, 5.65, 3.8, 3.2$ und 2.6 ppm im Spektrum zu sehen sind. Diese sind dem Nebenprodukt 1,2-Dibrom-[2,2]-*p*-cyclophan **45** zuzuordnen^[40]. Das breite Signal bei $\delta = 6.9$ ppm entspricht dem OH-Proton von *tert*.-Butanol, das durch einen dynamischen Austausch mit dem *tert*.-Butanolat-Anion tieffeldverschoben ist.

Aus diesem Experiment folgt eindrucksvoll, dass es sich bei der GILCH-Polymerisation um eine bei Raumtemperatur sehr schnelle Reaktion handelt. Offensichtlich laufen unter diesen Bedingungen alle Reaktionsschritte – Monomeraktivierung, Polymerisation und Nebenproduktbildung – mit so hoher Geschwindigkeit ab, dass es auf der Zeitskala der Präparation und Überführung des NMR-Röhrchens in das Spektrometer nicht möglich ist, die *p*-Chinodimethan-Zwischenstufe zu beobachten. Es stellte sich daher die Frage, ob es durch eine Modifizierung der Reaktionsbedingungen möglich ist, einzelne Reaktionsschritte voneinander zu entkoppeln. WIESECKE konnte durch Tieftemperatur-NMR-Experimente bei -50 °C zeigen, dass es möglich ist, das 1,4-Bis(chlormethyl)-2-(2'-ethylhexoxy)-5-methoxy-benzol (**46**) – MEH-Monomer – zu 40 % in das α -Chlor-MEH-*p*-chinodimethan (**47**) zu überführen^[50]. Tiefe Temperaturen führen demnach dazu, dass die Geschwindigkeit R_1 , mit der das *p*-Chinodimethan gebildet wird, viel größer wird als die der Weiterreaktion R_2 zum Polymer. Dadurch konnte die Reaktion auf der Stufe des *p*-Chinodimethans angehalten werden.



Schema 6.1 *p*-Chinodimethanbildung – R_1 – und Weiterreaktion – R_2 – zum PPV **34**.
Für $R_1 \gg R_2$ bleibt die Reaktion auf der Stufe von **27** stehen.

Allerdings war es für die hier geplanten Untersuchungen notwendig, das Monomer vollständig in das entsprechende *p*-Chinodimethan umzusetzen, da nur so gezeigt werden kann, dass die chinoide Zwischenstufe das eigentliche Monomer der GILCH-Polymerisation ist. Um dieses Problem zu lösen, wurden, wie bereits in Kapitel 4 erläutert, die in dieser Arbeit verwendeten Monomere mit Bromabgangsgruppen versehen. Welchen Einfluss diese Änderung auf die Aktivierung des *p*-Chinodimethans hat, ist im folgenden Abschnitt beschrieben.

6.2 Nachweis und Isolierung des *p*-Chinodimethans **48** bei tiefen Temperaturen mittels NMR-Spektroskopie

Durch die folgenden Experimente sollte geklärt werden, ob und unter welchen Bedingungen durch die Verwendung einer Brom-Abgangsgruppe – im Vergleich zur Chlor-Abgangsgruppe – das *p*-Chinodimethan quantitativ aus dem Ausgangsmaterial generiert werden kann. Für diese Untersuchungen war es gemäß den Ergebnissen von WIESECKE notwendig, eine NMR-Probe bei tiefen Temperaturen zu präparieren und auch zu analysieren. Nur so bestand eine Chance, das *p*-Chinodimethan spektroskopisch nachzuweisen. Hierzu wurden sämtliche in diesem Kapitel vorgestellten Experimente in speziell angefertigten NMR-Röhrchen durchgeführt – Details siehe experimenteller Teil. Die NMR-Röhrchen wurden hierzu in der Glove-Box präpariert, um den Ausschluss von Sauerstoff zu gewährleisten. Zur Präparation der zu vermessenden Proben wurde das Monomer im oberen Teil des NMR-Röhrchens an der Glaswand abgeschieden. Die Base Kalium-*tert.*-butanolat wurde in THF- d_8 gelöst und so in den unteren Teil des Röhrchens eingebracht, dass die Base zu keiner Zeit Kontakt mit dem Monomer hatte. Das so vorbereitete NMR-Röhrchen wurde mit einem Schraubdeckel gasdicht verschlossen und nach dem Ausschleusen in einem Kühlbad auf $-85\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperiert. Das Mischen der Reaktanden erfolgte anschließend durch einen Vortex-Mischer. Nach einer Reaktionszeit von 30 Minuten bei $-85\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurden die NMR-Proben schnell in das auf $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ vorgekühlte NMR-Spektrometer überführt und sofort vermessen.

Als erstes wurde die Aktivierung des Bis(chlormethyl)-funktionalisierten MEH-Monomers (**46**) – das Experiment von WIESECKE – wiederholt. In Abbildung 6.2 ist das Protonenspektrum von α -Chlor-MEH-*p*-chinodimethan (**47**), welches aus 1,4-Bis-(chlormethyl)-2-(2'-ethylhexoxy)-5-methoxy-benzol (**46**) bei -80 °C nach einer halben Stunde Reaktionszeit synthetisiert wurde, mit Signalzuordnung gezeigt^[50].

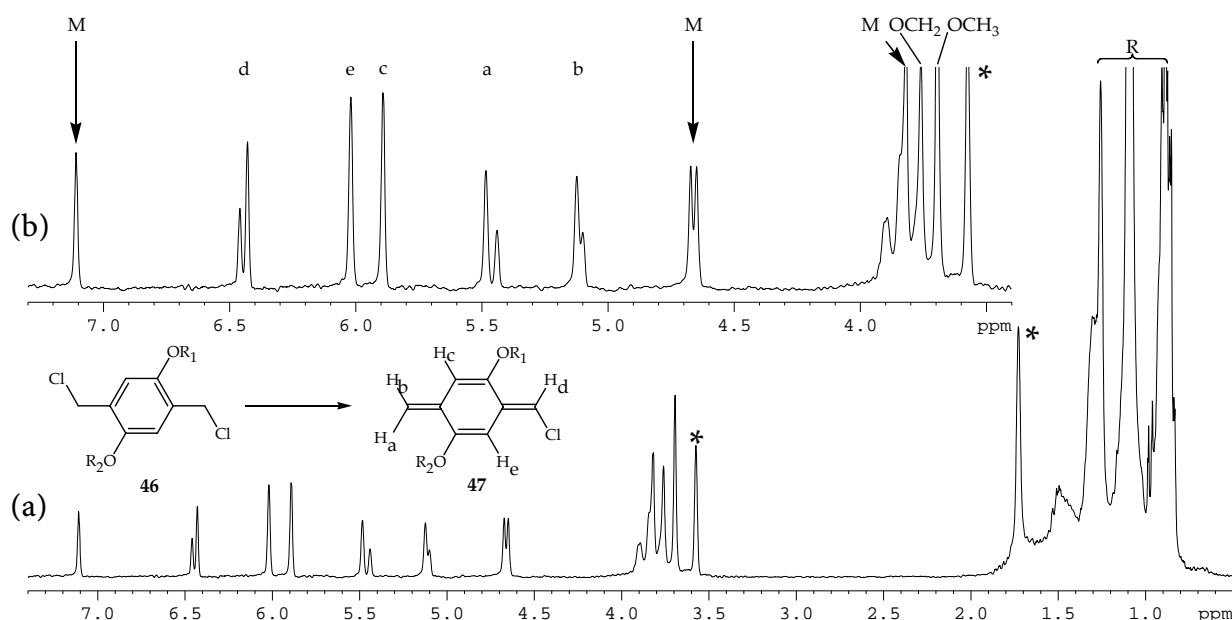


Abb. 6.2 *In-situ*-¹H-NMR-Spektrum (300 MHz) (a) und Spreizung (b) des relevanten Bereiches der Umsetzung von **46** zum α -Chlor-MEH-*p*-chinodimethan (**47**) bei -80 °C, 30 Minuten nach dem Mischen in THF-d₈ (*). R₁ entspricht einer Methyl- und R₂ einer 2-Ethylhexyl-Seitenkette.

Es lässt sich deutlich erkennen, dass neben dem α -Chlor-MEH-*p*-chinodimethan (**47**) ebenfalls noch Ausgangsmaterial **46** im Ansatz vorhanden ist. Daraus folgt, dass es unter den gegebenen Reaktionsbedingungen nicht möglich war, dass MEH-Monomer (**46**) quantitativ in das *p*-Chinodimethan **47** zu überführen (60 % Umsatz). Selbst nach längeren Reaktionszeiten – hier nicht gezeigt – war es nicht möglich, das α -Chlor-MEH-*p*-chinodimethan (**47**) quantitativ zu generieren – 75 % Umsatz nach 3 Stunden. Darüber hinaus führt die Verwendung eines Monomers mit zwei verschiedenen Seitenketten – hier Methoxy und 2-Ethylhexoxy – zur Bildung von zwei Konstitutionsisomeren im Verhältnis von 2:1 – gut sichtbar z. B. an den aufgespaltenen Signalen der Protonen bei $\delta = 5.45$ und 6.45 ppm.

Die bisherigen Ergebnisse entsprechen den zuvor skizzierten Erwartungen, dass die Reaktivität des chlormethylfunktionalisierten Monomers **46** nicht ausreicht, um das α -Chlor-MEH-*p*-chinodimethan (**47**) bei -80 °C quantitativ zu bilden. Daher wurde als nächstes das mit zwei identischen 2-Ethylhexoxy-Seitenketten versehene EHO-Monomer (**36**) für die Tieftemperatursynthese – unter identischen Bedingungen wie zuvor –

verwendet. Dieses ist brommethylfunktionalisiert und sollte im Vergleich zu **46** eine deutlich höhere Reaktivität aufweisen. Das *in-situ*- ^1H -NMR-Spektrum für dieses Experiment ist in Abbildung 6.3 gezeigt.

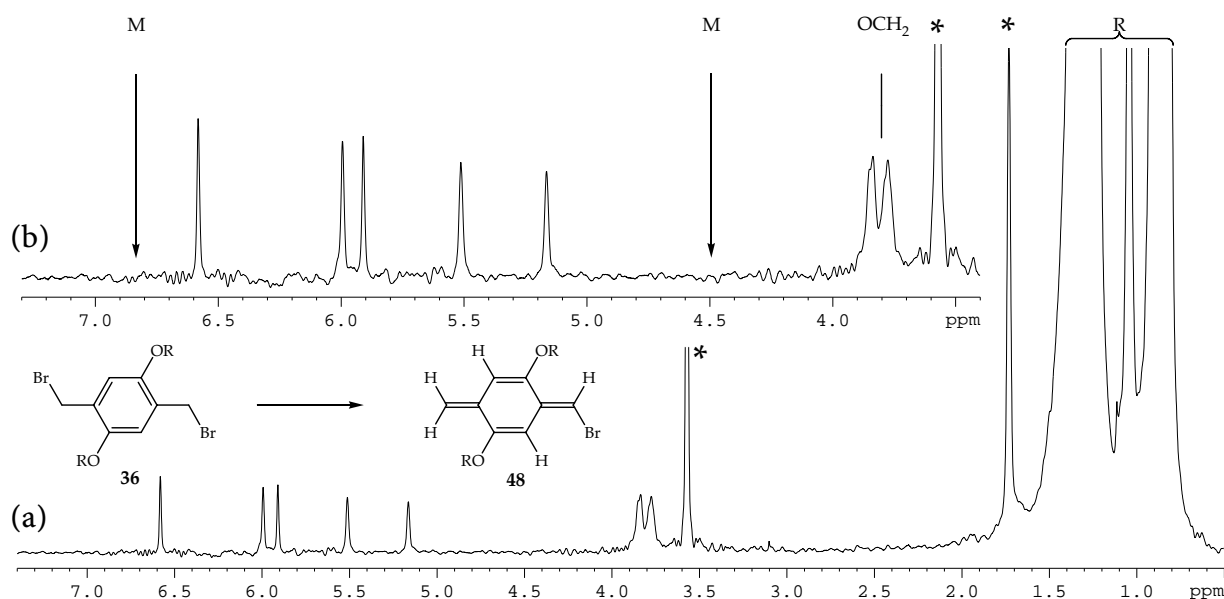


Abb. 6.3 *In-situ*- ^1H -NMR-Spektrum (300 MHz) (a) und Spreizung (b) des relevanten Bereiches – der Umsetzung von **36** zum α -Brom-EHO-*p*-chinodimethan (**48**) bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$, 30 Minuten nach dem Mischen in THF- d_8 (*). R entspricht einer 2-Ethylhexyl-Seitenkette.

Aus Abbildung 6.3 lässt sich deutlich erkennen, dass es durch die Verwendung von 1,4-Bis(bromomethyl)-2,5-bis(2'-ethylhexoxy)benzol (**36**) in der Tat möglich ist, das entsprechende α -Brom-EHO-*p*-chinodimethan (**48**) bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ quantitativ zu generieren: Es sind weder Signale des Ausgangsmaterials **36** vorhanden, noch wurde parallel PPV gebildet. Somit war klar, dass unter diesen Bedingungen die Abgangsgruppe entscheidend für die vollständige Aktivierung des Ausgangsmaterials bei tiefen Temperaturen ist. Da das α -Brom-EHO-*p*-chinodimethan (**48**) bis dahin noch nicht in der Literatur beschrieben war, erfolgte im nächsten Schritt eine umfassende Konstitutionsanalyse mit den folgenden NMR-Techniken: ^1H , ^{13}C , DEPT-135 (engl. Distortionless Enhancement by Polarisation Transfer), gs-HMBC (engl. gradient selected Heteronuclear Multiple Bond Correlation) und gs-NOESY (engl. gradient selected Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy). Die Auswertung wird im Folgenden erläutert.

In dem in Abbildung 6.3 gezeigten ^1H -NMR-Spektrum von **48** sieht man erwartungsgemäß 5 Protonensignale bei $\delta = 5.16, 5.51, 5.90, 5.99$ und 6.57 ppm von jeweils gleicher Intensität. Das Dublett bei $\delta = 3.8\text{ ppm}$ lässt sich den α -Methylenprotonen in den beiden Seitenketten zuordnen, während die Signale zwischen $\delta = 0.7$ und 1.5 ppm den restlichen CH-, CH₂- und CH₃-Gruppen der Seitenketten entsprechen. Die Auswertung des Protonenspektrums stimmt bereits sehr gut mit der postulierten Struktur des α -Brom-

EHO-*p*-chinodimethan (48) überein. Um letztendlich zu beweisen, dass es sich um dieses handelt, muss jedes Signal – im ^1H - wie auch im ^{13}C -NMR-Spektrum – eindeutig zugeordnet werden. Dies ist durch die Kombination der beiden Kohlenstoffspektren – ^{13}C und DEPT-135 – und den 2D-Kopplungsspektren zwischen Wasserstoff und Kohlenstoff – g_s -HMBC – und Wasserstoff und Wasserstoff – g_s -NOESY – möglich. Die Strukturaufklärung erfolgte ausgehend vom Kohlenstoffatom C_1 , das die beiden exocyclischen Protonen trägt. Dieses lässt sich durch einen Vergleich zwischen dem ^{13}C -NMR- und DEPT-135-Spektrum leicht als das Signal bei $\delta = 110.63$ ppm bestimmen.

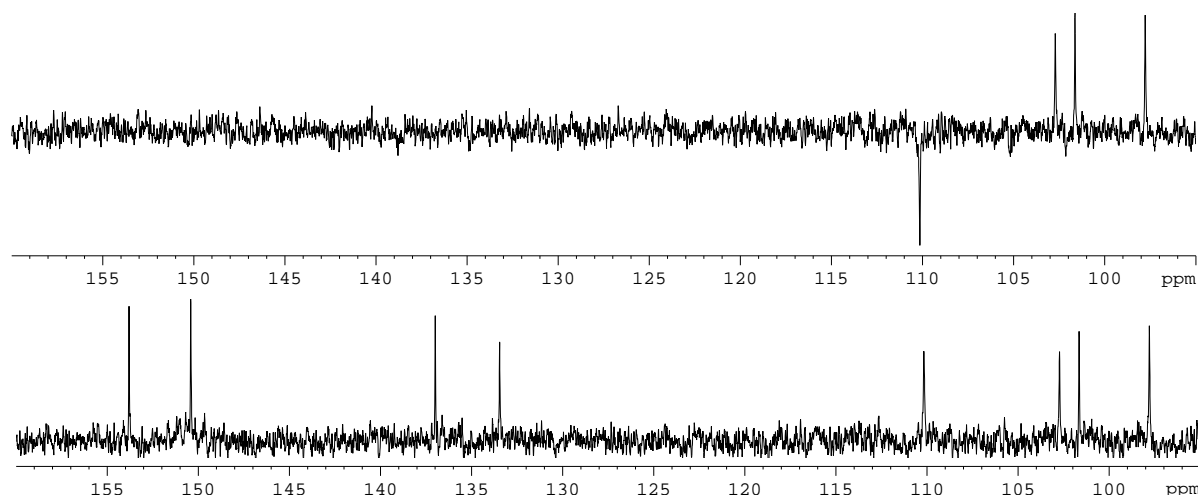


Abb. 6.4 Vergleich des ^{13}C -NMR- und DEPT-135-Spektrum (125 MHz) im Aromatenbereich für das α -Brom-EHO-*p*-chinodimethan (48) bei -80°C , 30 Minuten nach dem Mischen.

Aus dem DEPT-135-Spektrum ist weiterhin ersichtlich, dass es sich bei den Signalen bei $\delta = 98.25, 102.11$ und 103.19 ppm um die CH-Gruppen des chinoiden Grundkörpers handelt. Die Signale bei $\delta = 133.92, 137.45, 150.87$ und 154.26 ppm lassen sich den vier quartären Kohlenstoffatomen zuordnen, wobei die Gesamtzahl von acht Kohlenstoffatomen mit der postulierten Struktur übereinstimmt.

Im nächsten Schritt erfolgte die Einzelbestimmung der Protonen- und Kohlenstoffsignale. Diese lassen sich ausgehend von der CH_2 -Gruppe sukzessive mit Hilfe des HMBC-Experiments zuordnen. Dieses ist selektiv für $^n\text{J}_{\text{H,C}}$ -Kopplungen ($n = 2, 3$), wobei die $^3\text{J}_{\text{H,C}}$ -Kopplungen dominieren und die $^2\text{J}_{\text{H,C}}$ -Kopplungen in der Regel schwächer ausfallen. Die auf diesem Weg letztendlich vollständig geglückte Signalzuordnung – für das ^1H - sowie das ^{13}C -NMR-Spektrum des α -Brom-EHO-*p*-chinodimethans (48) – ist in Abbildung 6.5 anhand des HMBC-Spektrums gezeigt.

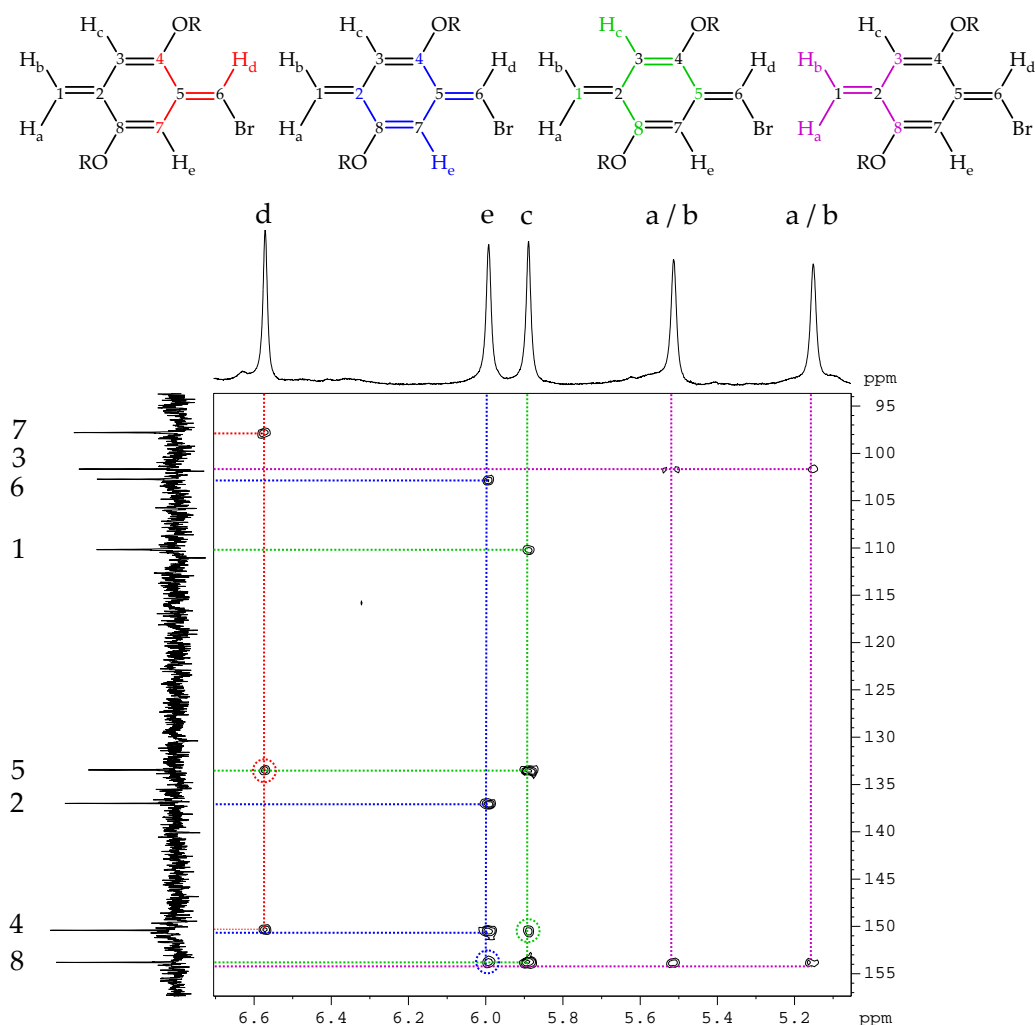


Abb. 6.5 *In-situ*-HMBC-Spektrum (500 MHz) des α -Brom-EHO-*p*-chinodimethan (48) – Aromatenbereich – bei -80 °C, 30 Minuten nach dem Mischen.

Über jedem Protonensignal ist in der Strukturformel das dem Signal zugehörige H-Atom farblich gekennzeichnet. Von dem jeweiligen H-Atom ausgehend zeigen die farbigen Bindungen hierbei die theoretisch zu erwartenden $^3J_{\text{H,C}}$ -Kopplungen zu den entsprechenden Kohlenstoffatomen an, die in derselben Farbe markiert sind. Aus Abbildung 6.5 ist ersichtlich, dass alle erwarteten $^3J_{\text{H,C}}$ -Kopplungen beobachtet werden können. Zusätzlich treten noch $^2J_{\text{H,C}}$ -Kopplungen auf, die mit Kreisen in der jeweiligen Farbe gekennzeichnet sind. Somit lassen sich die Wasserstoffatome H_c , H_d und H_e eindeutig zuordnen. Allerdings lassen sich mit dem HMBC-Experiment die beiden Wasserstoffatome H_a und H_b nicht unterscheiden. Hierzu ist ein NOESY-Experiment notwendig: Im Unterschied zu anderen 2D-Kopplungsexperimenten wie dem HMBC- oder auch dem COSY-Experiment (engl. CORrelation Spectroscopy) – hier erfolgt die Kopplung skalar –, werden beim NOESY-Experiment dipolare Kopplungen über den Raum hinweg gemessen. Die Stärke dieser Kopplungen ist vom Abstand r zwischen den Wasserstoffatomen abhängig ($\sim r^{-6}$)^[51].

Dadurch lassen sich die beiden H-Atome H_a und H_b voneinander unterscheiden, da sie unterschiedlich weit von H_c entfernt sind.

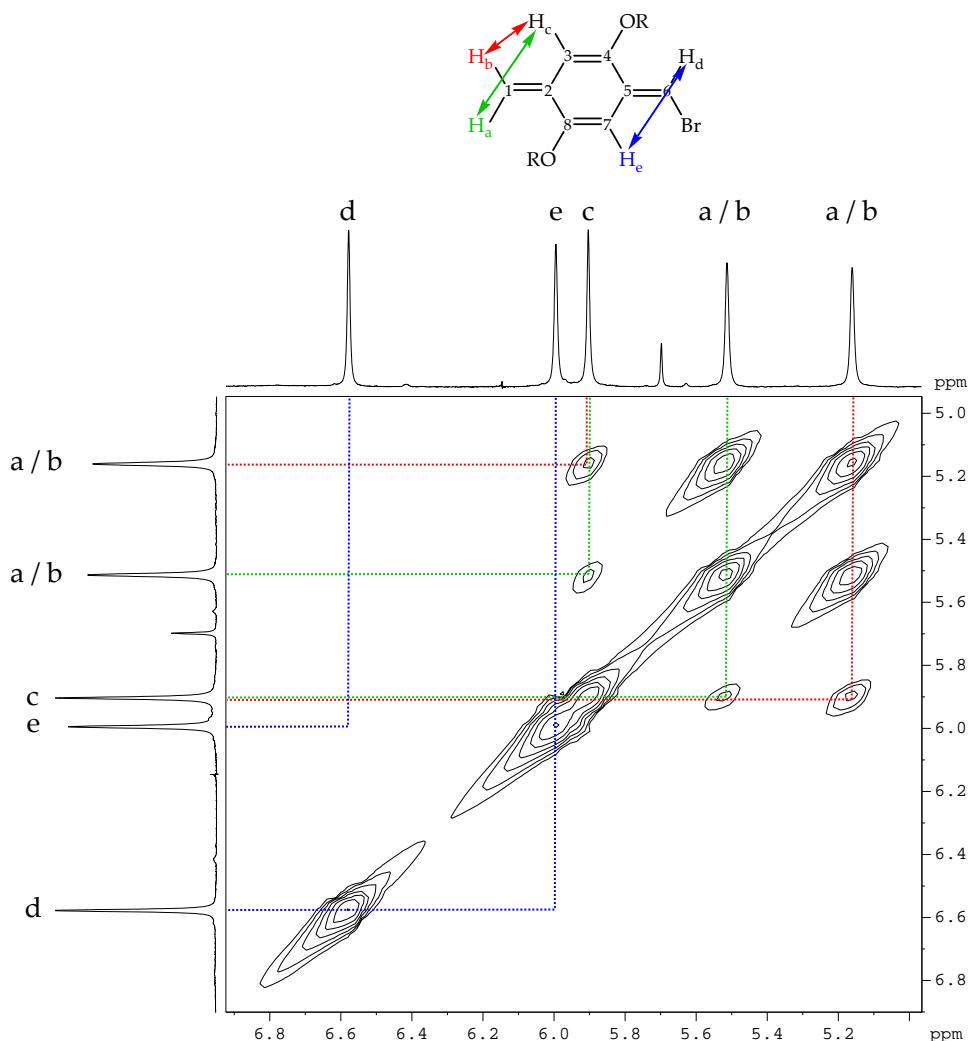


Abb. 6.6 *In-situ*-NOESY-Spektrum (500 MHz) für das α -Brom-EHO-*p*-chinodimethan (48) – Aromatenbereich – bei -80 °C, 30 Minuten nach dem Mischen.

Das NOESY-Experiment liefert für das H_c -Atom eine starke Kopplung mit dem Signal bei $\delta = 5.16$ und eine schwächere Kopplung mit dem Signal bei $\delta = 5.51$ ppm. Somit ist klar, dass es sich bei dem Hochfeldsignal um das Proton H_b und bei dem Tieffeld-Signal um das Proton H_a handeln muss. Weiterhin fehlt eine erkennbare Kopplung zwischen den beiden Protonen H_d und H_e . Daraus folgt, dass das Bromatom in Bezug auf die Alkoxy-Seitenkette an C_4 (*E*)-konfiguriert sein muss – so wie in Abbildung 6.5 und 6.6 gezeichnet.

Nachdem es nun auf dem beschriebenen Weg möglich geworden war, das α -Brom-EHO-*p*-chinodimethan (48) bei -80 °C quantitativ zu generieren, stellte sich als nächstes die Frage, ob unter identischen Reaktionsbedingungen das alkylsubstituierte EH-Monomer (37) ebenfalls vollständig in das entsprechende *p*-Chinodimethan überführt werden kann oder

ob sich das Fehlen der Sauerstoffatome auf die Umsetzung zum *p*-Chinodimethan auswirkt. In Abbildung 6.7 ist das *in-situ*- ^1H -NMR-Spektrum von α -Brom-EH-*p*-chinodimethan (**49**) bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ nach 30 Minuten Reaktionszeit abgebildet. Die Strukturzuordnung erfolgte analog der des α -Brom-EHO-*p*-chinodimethans (**48**) und ist ebenfalls in Abbildung 6.7 gezeigt.

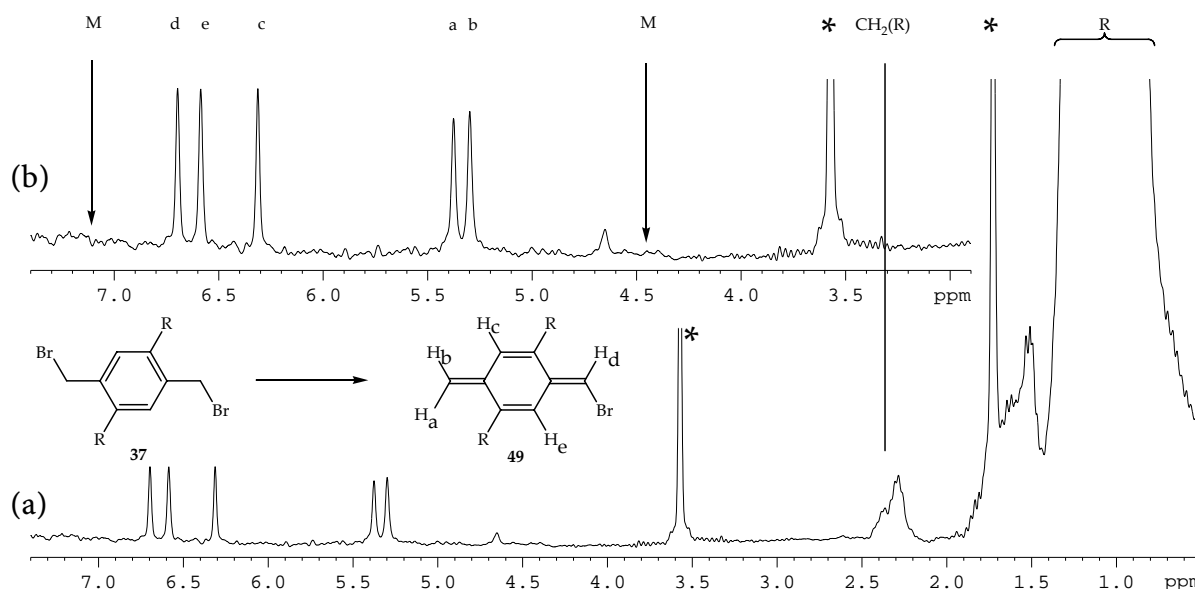


Abb. 6.7 *In-situ*- ^1H -NMR-Spektrum (300 MHz) (a) und Spreizung (b) des relevanten Bereiches – der Umsetzung von **37** zum α -Brom-EH-*p*-chinodimethan (**49**) bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$, 30 Minuten nach dem Mischen in THF-d_8 (*). R entspricht einer 2-Ethylhexyl-Seitenkette.

Es lässt sich deutlich erkennen, dass – erstens – kein Ausgangsmaterial mehr im Ansatz vorhanden ist, und zweitens, dass es auch in diesem Fall möglich ist, das EH-Monomer (**37**) bei tiefen Temperaturen ohne die gleichzeitige Bildung des PPVs vollständig in das entsprechende α -Brom-EH-*p*-chinodimethan (**49**) zu überführen. Somit war klar, dass die Abgangsgruppe für die untersuchten Monomere den größten Einfluss auf die Bildung des *p*-Chinodimethans hat und dass die Wahl der Seitenkette dagegen eher unbedeutend ist.

In diesem Abschnitt konnte damit gezeigt werden, dass es möglich ist, das EHO- (**36**) und das EH-Monomer (**37**) mit Kalium-*tert.*-butanolat quantitativ bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ in THF zu den entsprechenden α -Brom-*p*-chinodimethanen **48** und **49** umzusetzen. Es konnten alle ^1H - und ^{13}C -NMR-Signale eindeutig zugeordnet und die Konfiguration der Substituenten an der Doppelbindung zwischen C₅ und C₆ bestimmt werden. Nachdem es nun möglich geworden war, die Reaktion bei vollständigem Umsatz des Ausgangsmaterials auf der Stufe des *p*-Chinodimethans anzuhalten, folgte als logischer nächster Schritt der Nachweis, ob sich das *p*-Chinodimethan auch tatsächlich zum PPV polymerisiert lässt, also wirklich das eigentliche Monomer der GILCH-Polymerisation darstellt.

6.3 Kontrollierte Polymerisation des *p*-Chinodimethans **48** zum PPV

Durch die Erkenntnisse aus den Tieftemperaturexperimenten im vorherigen Kapitel ist es nun möglich, die Generierung des *p*-Chinodimethans und die unter üblichen Bedingungen sofort folgende Polymerisation zum PPV voneinander zu entkoppeln.

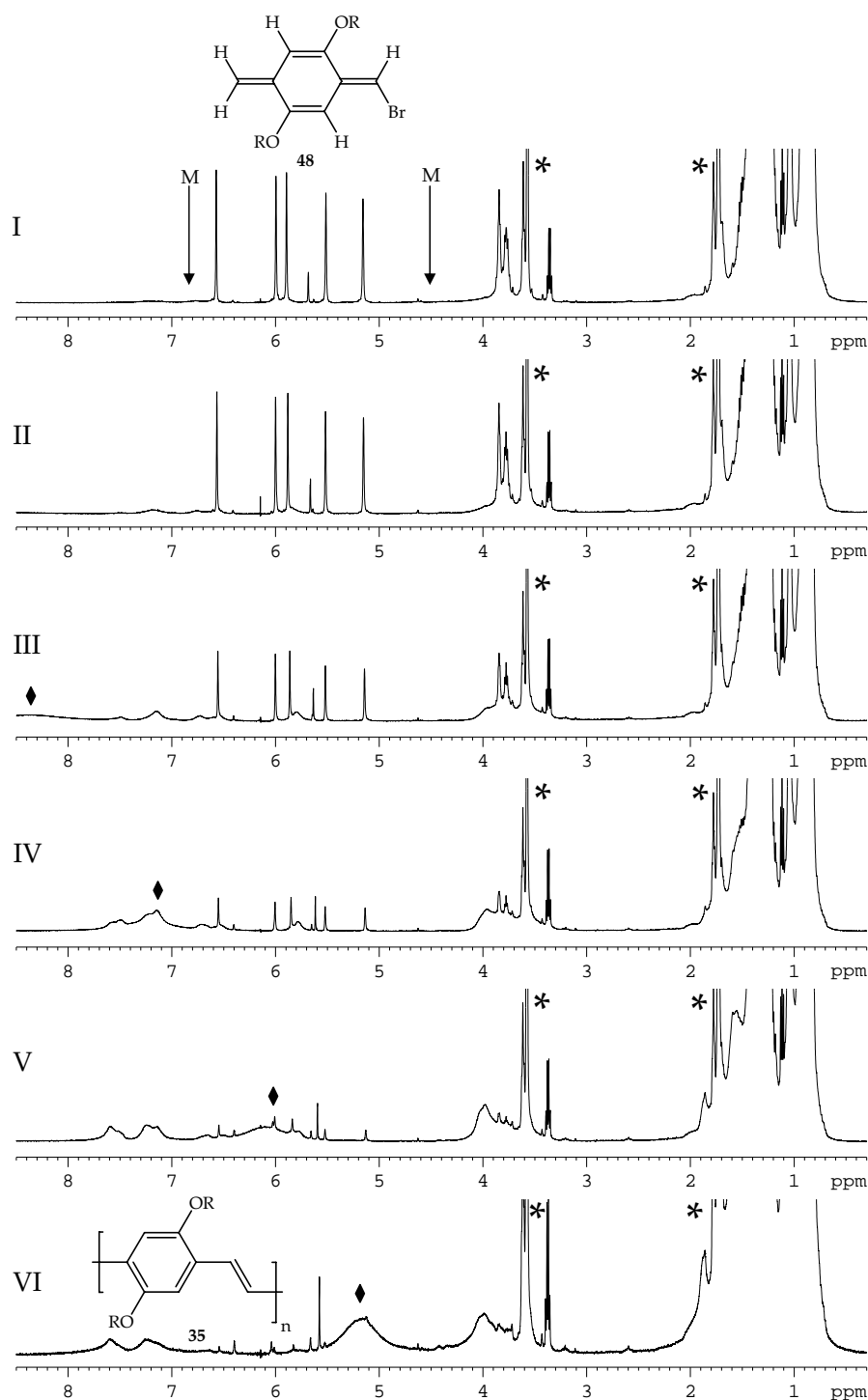


Abb. 6.8 ^1H -NMR-Spektrum-Kollage (500 MHz): Thermische Polymerisation des aktiven Monomers α -Brom-EHO-*p*-chinodimethan (**48**) im Spektrometer in THF-d_8 (*). I = -80 °C, II, III, IV, V und VI = -65, -50, -40, -30 und 0 °C.

Daraus ergab sich der große Vorteil, dass im nächsten Schritt nach der vollständigen Bildung des *p*-Chinodimethans bei tiefen Temperaturen im NMR-Spektrometer durch eine sukzessive Erhöhung der Temperatur am Probenkopf die Polymerisation im Spektrometer gestartet und anschließend zeitlich verfolgt werden konnte. Dadurch sollten sich zwei wichtige Fragen beantworten lassen: Erstens, bei welcher Temperatur beginnt die Polymerisation und zweitens, führt die Polymerisation vom *p*-Chinodimethan ohne Zwischenprodukte – abgesehen vom PPX-Precursor – zum PPV? Zur Beantwortung dieser Fragen wurde das EHO-Monomer (36) – wie im vorherigen Kapitel beschrieben – bei -80 °C mit Kalium-*tert.*-butanolat quantitativ zum entsprechenden α -Brom-*p*-chinodimethan 48 umgesetzt – Abbildung 6.8, Spektrum I. Danach wird die Temperatur der Probe in 5 °C-Schritten so lange erhöht – zwischendurch wurde jeweils ein ¹H-NMR-Spektrum aufgenommen – bis die erste signifikante Änderung im Spektrum zu sehen war. Dies ist, wie in Spektrum II gezeigt, bei -65 °C der Fall: Es erscheinen erstmals mehrere breite Signale im Bereich von $\delta = 5\text{--}8$ ppm, was als Start der Polymerisation interpretiert wurde. In den folgenden Spektren von Abbildung 6.8 – III bis IV – lässt sich sehr gut die Abnahme der Absorptionen des *p*-Chinodimethans 48 bei gleichzeitiger Zunahme der Signale für das PPV 35 erkennen. Auffällig sind hierbei auch die Signale bei $\delta = 7.2$ und 7.6 ppm, die zu den aromatischen und vinylichen Protonen des Polymers gehören. Das Integral für die aromatischen Protonen ist zunächst noch größer als das für die vinylichen Protonen. Das kann dadurch erklärt werden, dass unter diesen Bedingungen die Polymerketten schneller wachsen als die Zweiteliminierung zur konjugierten Wiederholungseinheit erfolgt. Das lässt sich ebenfalls anhand des Signals bei $\delta = 5.75$ ppm belegen. Dieses entspricht den benzylichen Protonen im noch nicht konjugierten PPX-Precursor-Polymer. Ab Spektrum VI – und damit spätestens bei 0 °C – ist die Polymerisation schließlich ebenso beendet wie die Umwandlung des PPX-Precursors in das fertige PPV 35: Das Integral der aromatischen und vinylichen Protonen ist in etwa gleich groß, während das *p*-Chinodimethan mittlerweile vollständig verschwunden ist. Weiterhin ist in Spektrum VI zum einen noch die Bildung des bekannten Nebenprodukts 1,2-Dibrom[2,2]-*p*-cyclophan 45 erkennbar und andererseits das OH-Proton des *tert.*-Butanols – markiert durch die Raute –, das in den Spektren als breites Signal temperatur- und konzentrationsabhängig zu immer höheren Feldern verschoben wird. Aufgrund der Tatsache, dass während der Auftauesequenz – Spektren I bis VI – keine Absorptionen weiterer Zwischenprodukte gefunden werden konnten, folgt, dass es sich bei dem *p*-Chinodimethan 48 um das eigentliche Monomer handeln muss und dass dieses direkt zum PPV polymerisiert.

Aus den bisherigen Experimenten folgen somit die wichtigen Erkenntnisse, dass – erstens – Monomere mit einer Brom-Abgangsgruppe wie 36 und 37 bei -80 °C innerhalb von einer halben Stunde durch die Base Kalium-*tert.*-butanolat vollständig in das korrespondierende *p*-Chinodimethan überführt werden können, und dass es sich hierbei – zweitens – um das aktive Monomer in der GILCH-Polymerisation handelt, das über das

PPX zum PPV umgewandelt wird. Darüber hinaus kann – drittens – geschlossen werden, dass zumindest bei tiefen Temperaturen ohne die Möglichkeit des Rührens die Zweiteliminierung von HBr aus der PPX-Kette deren Wachstum erkennbar hinterherhinkt. In wieweit das auch für größere Ansätze gilt, bei denen durch Rühren homogenisiert werden kann, bleibt allerdings offen. Ausgehend von diesem Wissen stellte sich als nächstes die Frage, auf welche Art und Weise – radikalisch oder anionisch – das Kettenwachstum von **48** über das PPX zum PPV stattfindet. Diese Diskussion ist Thema des folgenden Kapitels.

6.4 ESR-Studien zur Radikalbildung: Direkte Beobachtung des aktiven Kettenendes mit Hilfe der CW-ESR-Spektroskopie

Während der schon bei sehr tiefen Temperaturen beginnende Polymerisationsprozess eher auf ein ionisches Kettenwachstum hindeutet, sind alle anderen bisher vorliegenden Indizien eher als Hinweis für einen radikalischen Kettenwachstumsmechanismus zu werten. Um daher abschließend zwischen einem radikalischen und einem ionischen Mechanismus unterscheiden zu können, wäre es von großem Vorteil, das aktive Kettenende direkt spektroskopisch nachweisen zu können und so zu zeigen, dass radikalische Spezies an der Polymerisation beteiligt sind.

Bei einem organischen Radikal handelt es sich um ein Molekül mit einem ungepaarten Elektron – ein paramagnetisches Zentrum –, welches prinzipiell mit der ESR-Spektroskopie (Elektron Spin Resonanz) nachgewiesen werden kann. Bei dieser handelt es sich um eine sehr empfindliche Methode, mit der noch Radikale in einer Konzentration von $10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ detektiert werden können^[52]. Als Messprinzip werden bei der ESR-Spektroskopie Übergänge zwischen Elektronenspin-Zuständen angeregt, deren energetische Abstände im Mikrowellenbereich liegen. Durch die Analyse des ESR-Spektrums kann man im Allgemeinen etwas über die chemische Umgebung und den Bindungszustand des ungeparten Elektrons lernen. Dieses kann beispielsweise an nur einem Atom lokalisiert oder über mehrere Atome delokalisiert sein. Das entsprechende ESR-Spektrum bildet also die Verteilung der Elektrondichte des paramagnetischen Zentrums ab. Zusätzlich kann durch die Wechselwirkung des Elektronenspins mit dem magnetischen Moment der umgebenden Kerne, wie z. B. H-Atome, über die Hyperfeinaufspaltung die Anzahl der koppelnden Atome bestimmt werden.

Daher wurde in Kooperation mit Prof. Dr. Gunnar Jeschke²⁾ in dessen Arbeitskreis an einem CW-ESR-Spektrometer mit einer Frequenz von 9,5 GHz (X-Band) durch entsprechende Experimente versucht zu beweisen, dass das Kettenwachstum radikalisch abläuft. Hierzu war als erstes die Frage zu beantworten, ob es möglich ist, während der Polymerisation und damit *in-situ* ein Spektrum des aktiven Kettenendes zu detektieren. Allerdings war nach den bisherigen Erkenntnissen davon auszugehen, dass die Radikalkonzentration eher gering sein würde, da im Rahmen dieser Arbeit PPVs mit einem sehr hohen mittleren Polymerisationsgrad erhalten wurden – Vergleich Kapitel 5. Auch war zu bedenken, dass ein Scan im CW-Experiment typischerweise eine Messzeit von 60 Sekunden beansprucht. Diese Zeit kann zwar auf wenige Sekunden verringert werden, allerdings nur unter Inkaufnahme einer geringeren Empfindlichkeit.

Um zunächst einmal generell zu überprüfen, ob mit der ESR-Spektroskopie während der GILCH-Polymerisation überhaupt Radikale nachgewiesen werden können, wurde in einem ersten Experiment das EHO-Monomer (36) in den Deckel und die Base – gelöst in entgastem THF – in den unteren Teil eines ESR-Röhrchens eingebracht, geschüttelt, und

²⁾ Abteilung Chemie, Universität Konstanz, Universitätsstrasse 10, 78467 Konstanz.

sofort vermessen. Die farblose Lösung veränderte hierbei innerhalb weniger Sekunden ihre Farbe und es bildete sich die für das PPV 35 charakteristische rote Farbe. Das Ergebnis der anschließenden Messung war, dass während der restlichen Polymerisationszeit überhaupt kein ESR-Signal beobachtet werden konnte. Lediglich nach beendeter Polymerisation – zwischen 10 Minuten und einer Stunde – ließ sich ein schwaches Signal detektieren. Dieses Experiment wurde zur Sicherheit mehrmals wiederholt – stets mit demselben Ergebnis. In Abbildung 6.9 ist ein repräsentatives Spektrum eines solchen Experiments gezeigt.

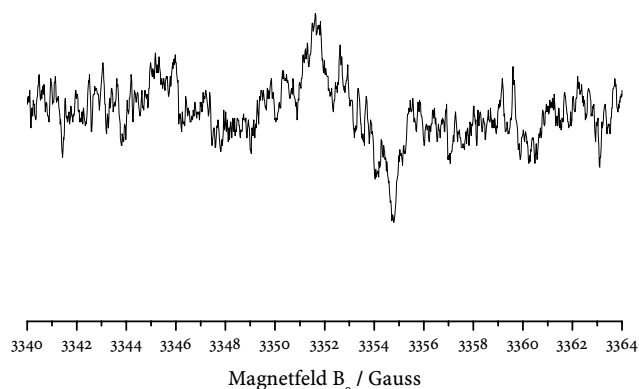
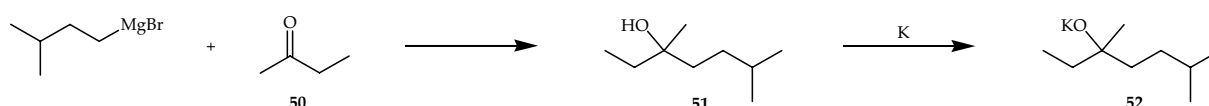


Abb. 6.9 *In-situ*-ESR-Spektrum (9.5 GHz) nach Beendigung der GILCH-Polymerisation in THF bei 298 K. Die Breite des Spektrums hat einen Wert von 3.2 Gauss.

Das Signal in Abbildung 6.9 wurde über eine Messzeit von 2 Minuten bei maximaler Empfindlichkeit des Spektrometers akkumuliert. Im Zentrum des gezeigten Spektrenbereichs lässt sich bei 3353 Gauss erkennen, dass paramagnetische Zentren in sehr geringer Konzentration vorhanden sein müssen. Aufgrund des schlechten Signal/Rausch-Verhältnisses und der nur mangelhaft aufgelösten Hyperfeinstruktur des Signals ließen sich aus dem ESR-Spektrum allerdings keine weitergehenden Informationen über potentielle Kopplungen zu H-Atomen, vor allem denen in Benzylstellung, gewinnen. Es ist jedoch durchaus denkbar, dass das Signal von den noch aktiven radikalischen Kettenenden, die am Ende der Polymerisation noch in geringer Anzahl in den Polymerknäueln vorhanden sind, herkommen könnte. Weiterhin handelt es sich um ein für ein kohlenstoffzentriertes Radikal sehr breites Signal, was für eine Delokalisierung des ungeparten Elektrons über mehrere Atome des Kettenendes hinweg spricht. Somit könnte dieses Experiment als ein erster vager Hinweis auf einen radikalischen Mechanismus beim Kettenwachstum aufgefasst werden.

Das Experiment, das zum Spektrum in Abbildung 6.9 führte, wurde mit der höchst möglichen Sensitivität des Spektrometers durchgeführt. Es sind daher nur zwei Möglichkeiten denkbar, ein besseres Signal/Rausch-Verhältnis zu erzeugen: Entweder wird die Radikalkonzentration erhöht, wofür geeignete Maßnahmen zu finden wären, oder aber die Reaktionsgeschwindigkeit muss z. B. durch Abkühlen erniedrigt werden, was gleichbedeutend mit der Erhöhung der mittleren Lebenszeit des aktiven Kettenendes sein

sollte und somit mehr Akkumulationen erlauben würde. Für THF als Reaktionsmedium war eine Erniedrigung der Temperatur jedoch nicht sinnvoll, da unterhalb Raumtemperatur die dielektrischen Verluste durch das Lösungsmittel – der Lösungsmitteldipol schwingt in Phase mit der Mikrowelle – so groß wären, dass eine Messung nur noch in einer Flachzelle oder sehr dünnen Röhrchen möglich ist – was jedoch für das vorliegende System experimentell nicht zu realisieren war. Um dieses Problem zu umgehen, kann die Probe eingefroren werden. Eine Probe im gefrorenen Zustand zu vermessen hätte den Vorteil, dass zum einen die Empfindlichkeit durch die bessere Boltzmann-Statistik verbessert wäre und sich andererseits die Probe zeitlich nicht mehr verändern könnte. Allerdings verhält sich die Probe unter diesen Bedingungen nicht mehr isotrop. Aus der dadurch entstandenen Richtungsabhängigkeit können im Prinzip zusätzliche Informationen gewonnen werden (Hauptwerte des Hyperfein- und g -Tensors), wobei die Auflösung aber geringer als in Lösung wäre. In Toluol hingegen ist eine Messung auch bei tieferer Temperatur ohne Probleme in Lösung zu realisieren. Allerdings ergibt sich an dieser Stelle die Schwierigkeit, dass die Base Kalium-*tert.*-butanolat in Toluol unlöslich ist. Daher war es zur Durchführung dieser Studie notwendig, ein Kaliumalkoholat als Base zu synthetisieren, das zum einen in etwa dieselbe Basizität wie Kalium-*tert.*-butanolat aufweist und gleichzeitig unsymmetrisch ist, um – erstens – die Löslichkeit in dem unpolaren Lösungsmittel Toluol zu erhöhen und – zweitens – eine Kristallisation bei tiefen Temperaturen zu vermeiden. In diesem Kontext schien die Verbindung **52** eine dem Zweck entsprechende Zielstruktur zu sein. Für ihre Synthese wurde 1-Brom-3-methylbutan in einer GRIGNARD-Reaktion mit Magnesium umgesetzt und anschließend durch Reaktion mit Ethylmethylketon (**50**) in 3,6-Dimethyl-3-heptanol (**51**) überführt. Die Synthese des Kaliumalkoholats **52** erfolgte abschließend durch die vorsichtige Umsetzung von **51** mit elementarem Kalium.



Schema 6.2 Synthese von Kalium-3,6-dimethyl-3-heptanolat (**52**).

Das Produkt – Kalium-3,6-dimethyl-3-heptanolat (**52**) – ist in Toluol sehr gut löslich und polymerisierte das EHO-Monomer (**36**) in Toluol sowie in THF zum EHO-PPV (**35**). Da nun mit Kalium-3,6-dimethyl-3-heptanolat (**52**) eine Base zur Verfügung stand, die in Toluol löslich ist, konnte das zuvor diskutierte *in-situ*-ESR-Experiment in Toluol durchgeführt werden. Hierfür wurde das ESR-Röhrchen – vor dem Mischen der Reaktanden – in einem Dewar-Gefäß auf $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperiert und nach dem Schütteln des Röhrchens in das ebenfalls auf $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ vorgekühlte Spektrometer überführt. Das anschließend aufgenommene Spektrum ist in Abbildung 6.10 gezeigt. In diesem Fall erhielt man in der Tat innerhalb einer Messzeit von 5 Minuten ein deutlich intensiveres Signal, das jedoch noch breiter als

das Signal der Reaktion in THF als Lösungsmittel war und ebenfalls keine aufgelöste Hyperfeinstruktur zeigte. Die Verbreiterung ist mit hoher Wahrscheinlichkeit auf den Einfluss der Temperatur zurückzuführen: Eine langsame Bewegung der Polymerketten in Bezug auf die Zeitskala des CW-Experiments führt zu einer Linienverbreiterung. Als Alternative wäre ebenfalls denkbar, dass in Toluol als Lösungsmittel eine andere Spezies als in THF beobachtet wurde, was jedoch nicht näher spezifiziert werden konnte.

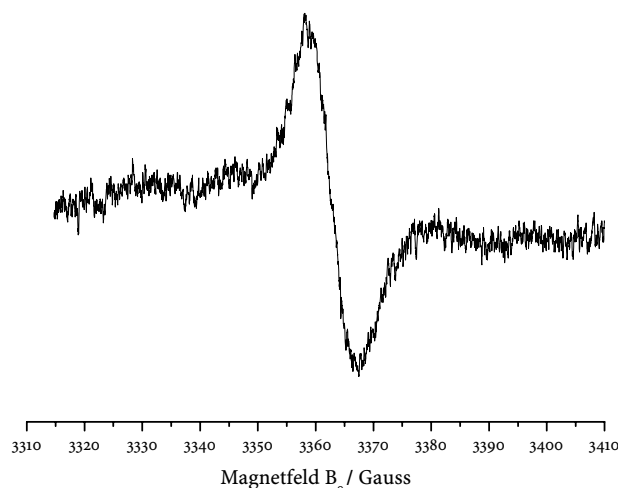


Abb. 6.10 *In-situ*-ESR-Spektrum (9.5 GHz) während der GILCH-Polymerisation in Toluol bei -40 °C, durchgeführt unter Verwendung von **52**. Die Linienbreite hat einen Wert von 9.2 Gauss.

Aus den bisherigen Untersuchungen lässt sich die Aussage treffen, dass die Beteiligung von radikalischen Spezies an der GILCH-Polymerisation sehr wahrscheinlich ist. Bei dem aktiven Kettenende handelt es sich offensichtlich um ein sehr reaktives radikalisches Zentrum, das zudem nur in sehr geringer Konzentration vorliegt. Dieses konnte aber aufgrund der fehlenden Hyperfeinaufspaltung weder in THF noch in Toluol einem Brombenzyl-Radikal zugeordnet werden. Im nächsten Abschnitt wird eine weitere Methode vorgestellt, mit der die Radikalbildung indirekt untersucht werden kann.

6.4.1 Überführung des radikalischen Dimers **55** in ein persistentes Nitroxid-Radikal **56**

Bisher war versucht worden, das aktive radikalische Kettenende selbst während der GILCH-Polymerisation direkt zu detektieren. Dabei war es aber – neben anderen Schwierigkeiten (s. o.) – auch nicht möglich gewesen, zwischen dem radikalischen Dimer **55**, welches gemäß der hier verfolgten Arbeitshypothese die Polymerisation startet, und einer polymerisationsaktiven Kette zu unterscheiden. Prinzipiell besteht jedoch die Möglichkeit, direkt zu Beginn der GILCH-Polymerisation das vermutlich die Polymerisation initiiierende Dimer **55** durch Reaktion mit einer so genannten Spinfalle in ein mehr oder weniger persistentes Radikal zu

überführen, das sich in erster Linie durch eine wesentlich längere Lebensdauer als das radikalische Dimer **55** selbst auszeichnet. Diese sollte bei richtiger Wahl des Abfangreagenzes im Bereich von Sekunden bis Minuten liegen, um das so entstandene Addukt ESR-spektroskopisch analysieren zu können.

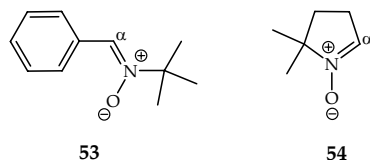
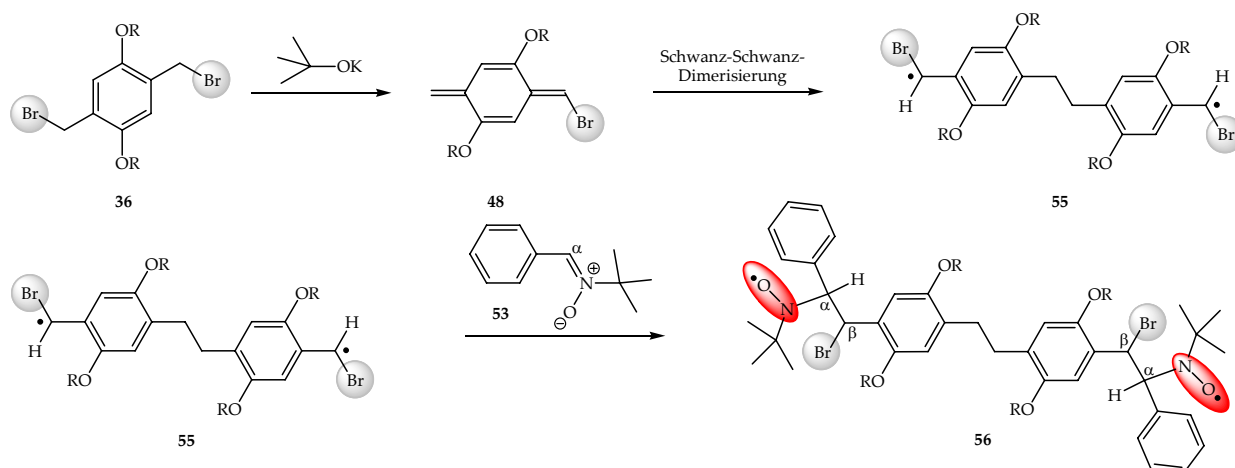


Abb. 6.11 Verwendete Spinfallen: *N*-*tert*-Butyl- α -phenylnitron (**53**) (PBN) und 5,5-Dimethyl-1-pyrrolidin-*N*-oxid (**54**) (DMPO).

In Abbildung 6.11 sind die vor dem Hintergrund dieser Überlegungen in dieser Studie verwendeten Spinfallen gezeigt. Es handelt sich um Nitrone, welche durch die Addition eines Radikals an das Kohlenstoffatom in α -Stellung zum Stickstoff in ein persistentes Nitroxid-Radikal überführt werden können, was in Schema 6.3 für das aus dem EHO-Monomer (**36**) vermutlich entstandene radikalische Dimer **55** gezeigt ist.



Schema 6.3 Bildung und Überführung des radikalischen Dimers **55** mit PBN **53** in das persistente Radikal **56** am Beispiel des in dieser Arbeit verwendeten EHO-Monomers **36**.

Die Reaktion von 1,4-Bis(bromomethyl)-2,5-bis(2'-ethylhexoxy)benzol (**36**) mit Kalium-*tert*-butanolat führt zum entsprechenden α -Brom-EHO-*p*-chinodimethan (**48**). Einige dieser Moleküle bilden danach durch Dimerisierung das radikalische Dimer **55**, welches durch Reaktion mit PBN (**53**) in ein persistentes Radikal **56** analog TEMPO (2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyloxy) (**57**) überführt werden soll.

Die Verwendung von Nitronen als Spinfallen hat den großen Vorteil, dass die entsprechenden Addukte nur durch Addition eines Radikals an das Nitron entstehen können und dadurch bei erfolgter Reaktion und gleichzeitigem Ausbleiben der Polymerisation ein ionischer Mechanismus mit höchster Sicherheit ausgeschlossen werden

kann. Ein weiterer Vorteil ist die Vergleichbarkeit mit einer Referenz wie z. B. TEMPO (57). Bei diesem handelt es sich um ein sterisch stark blockiertes Nitroxidradikal, das insbesondere aufgrund der vier Methylgruppen in *ortho*-Position zur NO-Gruppe im festen Zustand eine Lebensdauer im Bereich von Jahren hat und auch in Lösung nicht signifikant dimerisiert.

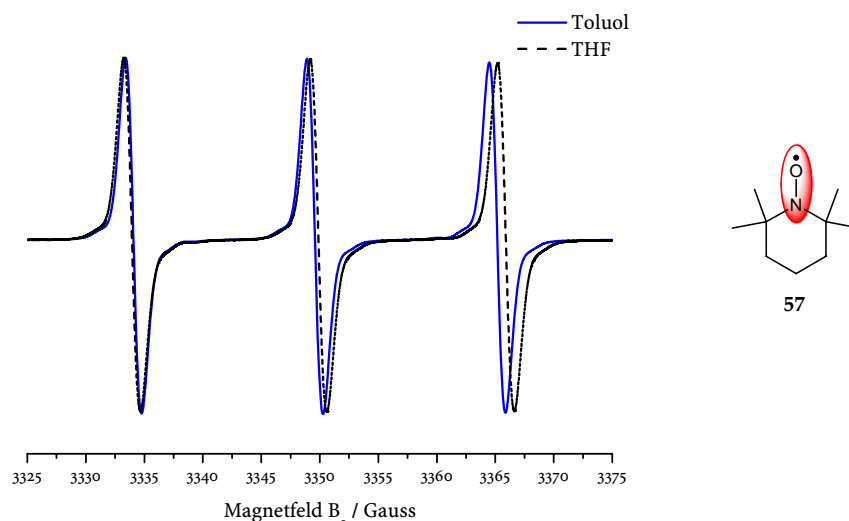
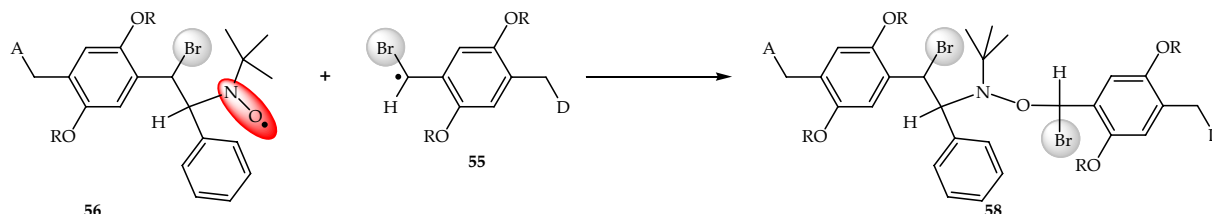


Abb. 6.12 ESR-Spektren (9.5 GHz) von TEMPO (57) in THF und Toluol.

Das ESR-Spektrum von 57 besteht aus einem Tripletts mit einer Kopplungskonstanten von $a_{\text{iso}}(^{14}\text{N}) = 16$ Gauss (THF). Darüber hinaus zeigt es keine Hyperfeinkopplung zu den Protonen der Methylgruppen und den Methylenprotonen am β -Kohlenstoff. Diese ist offenbar so klein, dass sie unter X-Band-Bedingungen – und ebenfalls bei höheren Feldern – nicht aufgelöst werden kann.

Aufgrund der Tatsache, dass Nitroxid-Radikale, wie bereits mehrfach erwähnt, sehr potente Radikalfänger sind, war für die folgenden Abfangexperimente mit PBN (53) damit zu rechnen, dass das gebildete Abfangprodukt 56, welches selbst ein Nitroxid-Radikal darstellt, das radikalische Dimer 55 – wie in Schema 6.4 gezeigt – in einer Nebenreaktion abfangen kann.



Schema 6.4 Potentielle Nebenreaktion des gebildeten Nitroxids 56 mit einem weiteren radikalischen Dimer 55. Die Moleküle sind zur besseren Übersicht halbiert: A und D entspricht jeweils der fehlenden Hälfte.

Daher war es notwendig einige ESR-Vormessungen durchzuführen, um die PBN-Konzentration zu bestimmen, mit der das beste Signal/Rausch-Verhältnis erhalten werden kann. Diese wurden unter identischen Messbedingungen mit variabler Nitron-, aber konstanter Monomerkonzentration durchgeführt. Bei diesen Experimenten konnte in jedem Fall beobachtet werden, dass die ursprünglich farblose Reaktionslösung bereits wenige Sekunden nach dem Schütteln des ESR-Röhrchens hellrot geworden war – TEMPO (57) ist ebenfalls rot in THF. Dies war somit der erste Hinweis darauf, dass sich das gewünschte Addukt 56 gebildet hatte. Die 2 Minuten nach dem Mischen der Reaktanden erhaltenen ESR-Spektren sind in Abbildung 6.13 gezeigt.

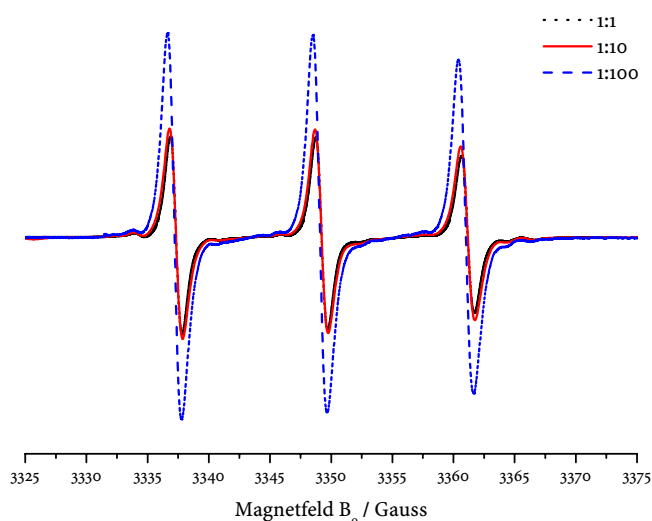


Abb. 6.13 ESR-Spektren (9.5 GHz) des Abfangproduktes 56 in THF – jeweils nach 2 Minuten Reaktionszeit – in Abhängigkeit der PBN-Konzentration. Das molare Verhältnis zwischen dem Monomer 36 und PBN (53) beträgt: 1:1, 1:10 und 1:100.

Aus Abbildung 6.13 ist ersichtlich, dass eine Erhöhung der zugesetzten Menge an Nitron 53 im Verhältnis zum Monomer 36 von 1:1 auf 1:10 praktisch keinen Einfluss auf die Bildung des Nitroxids 56 hat. Erst durch die Zugabe eines Überschusses an PBN (53) von 1:100 dominiert die Bildung des Nitroxids 56 im Vergleich zur Nebenreaktion zu 58. Daraus folgt, dass es sich bei der Bildung des Nebenprodukts 58 um eine sehr schnelle Reaktion handelt, die unter den gegebenen Reaktionsbedingungen mindestens um eine Größenordnung schneller als die Adduktbildung ist.

Um weiterhin zu überprüfen, ob das gebildete Addukt 56 tatsächlich persistent ist oder zumindest während der Messung eines Spektrums stabil ist, wurde im Folgenden die zeitliche Entwicklung des Nitroxidspektrums untersucht. Hierzu wurde das Experiment aus Abbildung 6.13 mit einem Verhältnis 36/53 von 1:100 wiederholt und zur Bestimmung der Stabilität des gebildeten Nitroxids 56 zeitlich verfolgt, indem innerhalb von 25 Minuten 5 Spektren mit jeweils einem Scan aufgenommen wurden. Um die erhaltenen Spektren miteinander vergleichen zu können, wurden alle Spektren integriert und das Spektrum, das

als erstes – nach 2 Minuten – gemessen wurde, auf eins normiert. Das Ergebnis dieser Analyse ist in Abbildung 6.14 gezeigt. Aus dieser ist ersichtlich, dass die ESR-Spektren praktisch alle ein identisches Signal/Rausch-Verhältnis aufweisen. Aus der Tabelle in Abbildung 6.14 kann anhand der Integralwerte jedoch abgelesen werden, dass die Konzentration des gebildeten Nitroxids **56** innerhalb eines Zeitraums von 2 bis 25 Minuten leicht abnimmt – um ca. 5 % nach 25 Minuten. Daraus folgt, dass das Addukt **56** nicht wirklich als persistent angesehen werden kann. Dieses Ergebnis war jedoch für die Interpretation der folgenden Untersuchungen nur von untergeordneter Bedeutung, da das Spektrum des Addukts **56** auf der Zeitskala eines ESR-Experiments – 30 Sekunden – konstant ist.

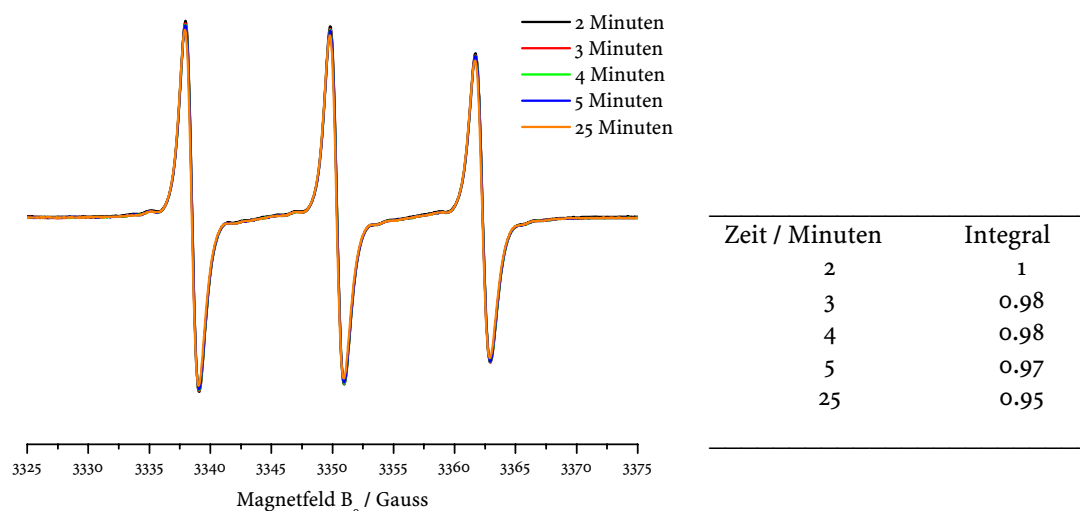


Abb. 6.14 Links: ESR-Spektren (9.5 GHz) des Abfangproduktes **56** in THF nach: 2, 3, 4, 5 und 25 Minuten. Tabelle rechts: Auf die erste Messung normierte Integralwerte zur Bestimmung der zeitlichen Stabilität des ESR-Spektrums von **56**.

Da nun die idealen Reaktionsbedingungen für die Verwendung des Nitrons **53** bekannt waren, erfolgte im nächsten Schritt die Interpretation des Spektrums des postulierten Addukts **56**. Hierzu ist in Abbildung 6.15 nochmals die Messung mit dem besten Signal/Rausch-Verhältnis aus der Abbildung 6.13 gezeigt. Das Spektrum des erwarteten Abfangprodukts **56** sollte analog dem ESR-Spektrum des TEMPO (**57**) aus mindestens drei Linien – durch die Kopplung des Elektrons mit dem Stickstoff ($I = 1$) – aufgebaut sein. Durch Hyperfeinwechselwirkungen zu H-Atomen in α - oder β -Stellung zum Stickstoffatom können weitere Aufspaltungen auftreten.

Das Spektrum in Abbildung 6.15 besteht aus 3 Linien – entsprechend den Magnetquantenzahlen $m_I = +1, 0$ und -1 für ^{14}N – mit einer Kopplungskonstante von $a_{\text{iso}}(^{14}\text{N}) = 11.9$ Gauss. Weiterhin ist dieses Spektrum unsymmetrisch – wie man an der unterschiedlichen Höhe und Breite der einzelnen Linien sehen kann – und zeigt weitere Aufspaltungen (Satelliten-Linien). Bei letzteren handelt es sich um Hyperfeinkopplungen zu mindestens zwei Kohlenstoffatomen mit den Kopplungskonstanten $a_{\text{iso}}(^{13}\text{C}) = 6.2$ Gauss und

$a_{\text{iso}}(^{13}\text{C}) = 8.9$ Gauss. Eine Zuordnung ist nur über einen Vergleich mit simulierten Spektren möglich.

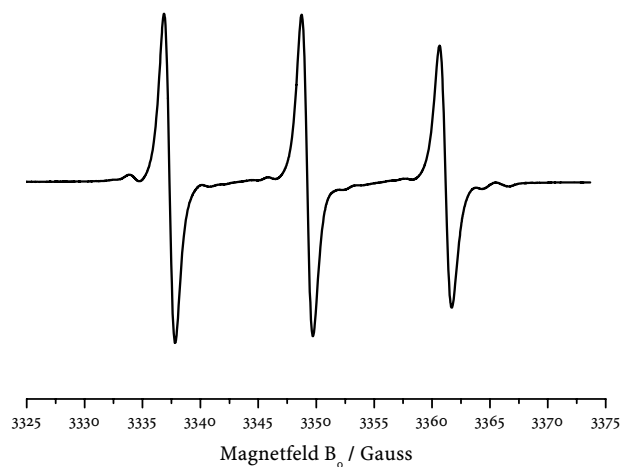
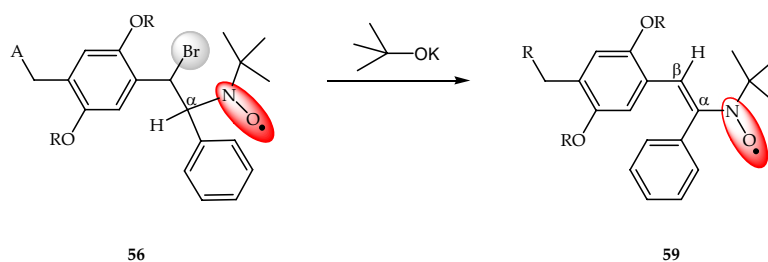


Abb. 6.15 *In-situ*-ESR-Spektrum (9.5 GHz) des mit PBN (53) erhaltenen Abfangprodukts 56 in THF.

Die Asymmetrie des Spektrums lässt sich durch den anisotropen Teil der Hyperfeinwechselwirkung im Zusammenhang mit der Geschwindigkeit der Molekülrotation erklären: Handelt es sich – wie im vorliegenden Fall – bei dem Radikal um ein großes Molekül, so bewegt sich dieses auf der Zeitskala der ESR-Spektroskopie nicht schnell genug, um den Effekt der Anisotropie zeitlich auszumitteln. Der anisotrope Teil der Hyperfeinwechselwirkung skaliert hierbei mit der Magnetquantenzahl m_I und ist für die Tieffeldlinie positiv, für die mittlere Linie null und für die Hochfeldlinie negativ. Daraus resultiert, dass die Gesamtanisotropie der Resonanzfrequenz für die mittlere Linie am kleinsten und für die Hochfeldlinie am größten ist. Dementsprechend verbreitert sich die Hochfeldlinie am stärksten und die mittlere Linie am wenigsten. Im Grenzfall sehr schneller Molekülrotation, der für kleine Moleküle wie TEMPO (57) erreicht wird – siehe Abbildung 6.12 –, ist dieser Anisotropieeffekt auf die Linienbreiten schließlich vernachlässigbar.

Neben diesen Beobachtungen war ein weiterer Befund bemerkenswert: Für ein PBN-Addukt mit einem H-Atom am α -Kohlenstoff würde man normalerweise ein Sechslinienspektrum erwarten. Das Spektrum für das Abfangprodukt 56 in Abbildung 6.15 wies jedoch nur drei Linien auf. Eine mögliche Erklärung wäre, dass durch die überschüssige Base aus dem Addukt Bromwasserstoff eliminiert wurde. Das Produkt könnte dementsprechend ein Vinylnitroxid 59 ohne ein H-Atom in der α -Position sein – siehe Schema 6.5.

Eine Eliminierung ist andererseits für die Interpretation des Dreilinienspektrums nicht zwingend, denn es ist ebenfalls möglich, dass das Bromatom und der Phenylring am α -Kohlenstoff die für eine Kopplung erforderliche Geometrie aus sterischen Gründen so stark verzerren, dass die Hyperfeinwechselwirkung durch eine schlechte Überlappung der Orbitale so klein wird, dass sie nicht mehr beobachtet werden kann. Welcher Fall nun vorliegt, lässt sich durch einen Vergleich mit Spektren aus der Literatur abschätzen.



Schema 6.5 Mögliche HBr-Eliminierung aus dem Abfangprodukt **56** zum entsprechenden Vinylnitroxid **59**. Die Moleküle sind zur besseren Übersicht nur halb gezeigt: A entspricht hierbei der identischen Hälfte, die das Gesamtmolekül komplettiert – siehe Schema 6.4.

Die Kopplungskonstanten von Vinylnitroxiden – $a_{\text{iso}}(^{14}\text{N})$ – liegen typischerweise im Bereich von 8 bis maximal 10 Gauss^[53-55]. Die Kopplungskonstante für das PBN-Abfangprodukt **56** beträgt 11.9 Gauss, was eher für ein durch sterische Abstoßung verzerrtes Radikal spricht^[56,57].

Alle bisher in diesem Kapitel vorgestellten Abfangexperimente zeigten, dass die GILCH-Reaktion in THF höchstwahrscheinlich nach einem radikalischen Mechanismus abläuft. Dies sollte nachfolgend ebenfalls für Toluol als Lösungsmittel überprüft und mit dem Ergebnis in THF verglichen werden. Hierfür wurde, wie bereits bei dem Experiment ohne Spinfalle, Kalium-3,6-dimethyl-3-heptanolat (**52**) als Base eingesetzt. Die Durchführung erfolgte – analog den bisher beschriebenen Experimenten in THF – bei einem Monomer- zu PBN-Verhältnis von 1:100. Das Resultat dieser Studie ist in Abbildung 6.16 zu sehen.

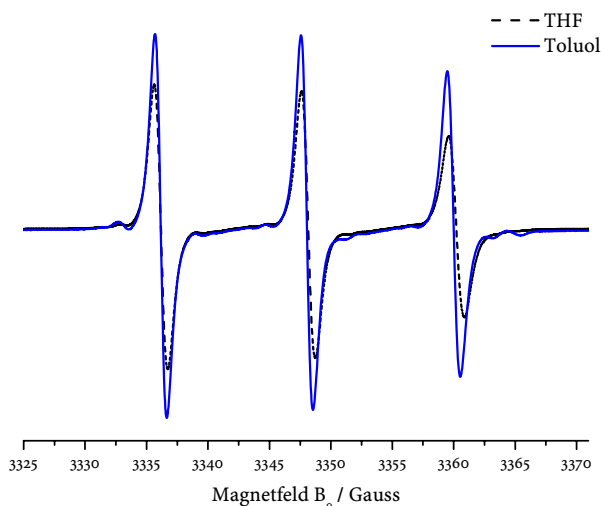


Abb. 6.16 *In-situ*-ESR-Spektren (9.5 GHz) des Nitroxids **56** in THF und Toluol als Lösungsmittel.

Aus diesem Experiment wird ersichtlich, dass trotz des Wechsels des Lösungsmittels zu Toluol exakt dasselbe ESR-Spektrum wie in THF erhalten wird, wobei das Signal/Rausch-

Verhältnis im Falle des Toluols sogar noch etwas besser war. Dies liegt sehr wahrscheinlich daran, dass die dielektrischen Verluste in dem unpolareren Lösungsmittel Toluol kleiner sind.

Um abschließend noch einen Vergleich zu dem PBN-Addukt **56** herzustellen, sollte die bisher durchgeführte Studie noch durch ein weiteres Experiment mit DMPO (**54**) als Spinfalle ergänzt werden. Die Verwendung dieses Nitrons sollte zu dem in Abbildung 6.17 gezeigten Addukt **60** führen.

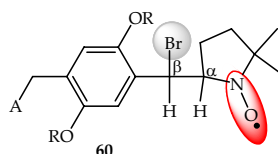


Abb. 6.17 Abfangprodukt, das potentiell durch Reaktion des radikalischen Dimers **55** mit DMPO (**54**) als Spinfalle gebildet wird. Das Molekül ist zur besseren Übersicht nur halb gezeigt: A entspricht der identischen Hälfte, die das Gesamtmolekül komplettiert.

Das Experiment wurde unter den für das PBN (**53**) bestimmten Reaktionsbedingungen in THF durchgeführt. Das entsprechende ESR-Spektrum ist in Abbildung 6.18 gezeigt.

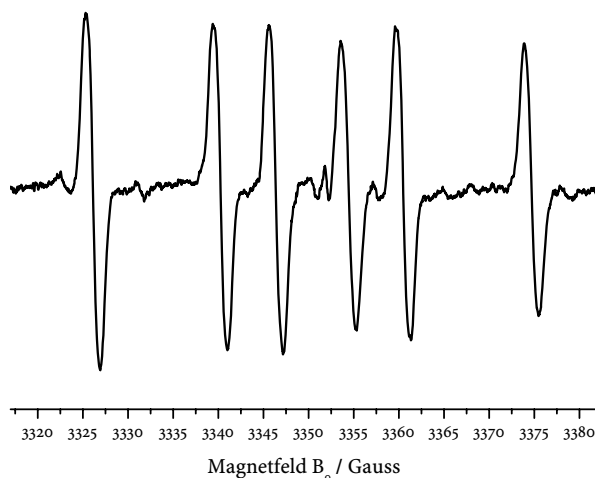


Abb. 6.18 *In-situ*-ESR-Spektrum (9.5 GHz) des mit DMPO (**54**) erhaltenen Abfangprodukts **60** in THF.

Das Spektrum des DMPO-Addukts **60** besteht aus sechs Linien mit einer Kopplungskonstante $a_{\text{iso}}(^{14}\text{N}) = 14.2$ Gauss für die Hyperfeinwechselwirkung mit dem Stickstoff. In diesem Fall ist ebenfalls die Kopplung zu den Protonen in α -Stellung zu sehen – diese beträgt $a_{\text{iso}}(^1\text{H}) = 20.2$ Gauss. Damit liegen beide Kopplungskonstanten in einem für DMPO-Abfangprodukte^[58] typischen Bereich. Daraus kann geschlossen werden, dass das mit DMPO (**54**) gebildete Nitroxid **60** definitiv nicht zu einem Vinylnitroxid eliminiert. Offensichtlich ist das α -H-Atom in **60** durch den Fünfring des DMPOs fixiert. Daher kann das Bromatom in β -Stellung nicht – wie im Falle des PBN-Addukts **56** – die für eine

Kopplung erforderliche Geometrie so stark verzerren, dass keine Hyperfeinwechselwirkung mehr mit dem Proton in α -Stellung beobachtet werden kann.

Durch die in diesem Kapitel vorgestellten ESR-Experimente konnte definitiv bewiesen werden, dass während der GILCH-Polymerisation Radikale entstehen. Diese können durch Reaktion mit den beiden Spinfallen PBN (53) und DMPO (54) in die charakterisierbaren Addukte 56 und 60 überführt werden. Es hat sich weiterhin gezeigt, dass die Ergebnisse für PBN (53) in THF und Toluol gleich sind, was darauf schließen lässt, dass der Kettenwachstumsmechanismus in beiden Lösungsmitteln identisch ist. Alle bisherigen Erkenntnisse zusammengekommen favorisieren somit sehr stark das radikalische Kettenwachstum zum PPV.

6.5 Verifizierung des Wachstumsmechanismus der GILCH-Polymerisation

Im letzten Kapitel konnte durch die Verwendung der beiden Spinfallen **53** und **54** gezeigt werden, dass in den Lösungsmitteln THF und Toluol definitiv Radikale an der GILCH-Polymerisation beteiligt sein müssen. Um schlussendlich auszuschließen, dass das Kettenwachstum zum PPV auch anionisch stattfinden kann, war es notwendig, die Polymerisation unter Bedingungen durchzuführen, die entweder selektiv für eine radikalische oder eine anionische Polymerisation sind. VANDERZANDE^[59] und WIESECKE^[60] konnten zeigen, dass die Zugabe von TEMPO (**57**) die GILCH-Polymerisation quantitativ inhibiert. Dies spricht deutlich für einen unter den gewählten Bedingungen ausschließlich radikalischen Wachstumsmechanismus. Auf der anderen Seite ist bekannt, dass TEMPO (**57**) in der Sulfinyl-Route – siehe Schema 2.3 – in *N*-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) als Lösungsmittel die Polymerisation nicht vollständig inhibiert^[61]. VANDERZANDE erhielt in diesem Experiment eine Molmassenverteilung im niedermolekularen Bereich mit einem Maximum bei $3 \cdot 10^3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Dies scheint – erstens – ein Indiz für die Beteiligung eines anionischen Wachstumsmechanismus zu sein und zeigt – zweitens –, dass die Polarität des Lösungsmittels einen Einfluss auf den Kettenwachstumsmechanismus haben kann. Um daher zu berücksichtigen, dass auch in der GILCH-Route bei einem Wechsel des Lösungsmittels möglicherweise ein ionischer Mechanismus eine Rolle spielen könnte, wurde die GILCH-Polymerisation in Anwesenheit von TEMPO (**57**) in den in Abbildung 6.19 gezeigten Lösungsmitteln mit Kalium-3,6-dimethyl-3-heptanolat (**52**) als Base durchgeführt. Diese Base wurde für die folgenden Experimente gewählt, da sie gleichermaßen sehr gut in THF, Toluol und Dimethylsulfoxid (DMSO) löslich ist.

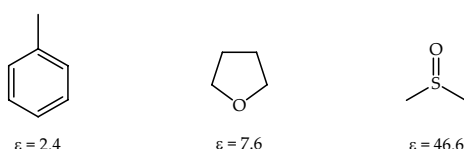


Abb. 6.19 Verwendete Lösungsmittel und deren relative Dielektrizitätskonstanten ϵ_r – von links nach rechts: Toluol^[62], THF^[63] und DMSO^[64] – zur Verifizierung des Wachstumsmechanismus der GILCH-Polymerisation.

Die Auswahl der Lösungsmittel erfolgte über deren relative Dielektrizitätskonstanten ϵ_r . Diese sind ein Maß für die Fähigkeit eines Lösungsmittels, Ladungen oder Ionen zu stabilisieren und dadurch räumlich voneinander zu trennen. Das wirkt sich wiederum z. B. darauf aus, wie gut ein Übergangszustand stabilisiert werden kann bzw. ob Ionen als Kontaktionenpaar, Solvat-getrennt oder als freie Ionen vorliegen, was erheblich deren Reaktivität beeinflussen kann. Dementsprechend wurde auch noch DMSO als sehr polares aprotisches Lösungsmittel mit in die Versuchsreihe aufgenommen. Das von VANDERZANDE in der Sulfinyl-Route verwendete NMP konnte für diese Studie leider nicht eingesetzt

werden, da sich in einem Vorexperiment – das auch mit DMSO als Lösungsmittel durchgeführt wurde – gezeigt hatte, dass man das Monomer **36** in NMP nicht zum PPV **35** polymerisieren kann.

Zur Bestimmung der Lösungsmittelabhängigkeit des Reaktionsmechanismus wurde die in dieser Arbeit vorgestellte Vorschrift zur Durchführung der GILCH-Polymerisation mit den folgenden Modifikationen verwendet: Die Experimente erfolgten – erstens – bei Raumtemperatur, um sie in der Glove-Box durchführen zu können, unter der Zugabe – zweitens – von 2 Äquivalenten TEMPO. Nach der Zugabe der Base Kalium-3,6-dimethyl-3-heptanolat (**52**) konnte beobachtet werden, dass sich die durch das TEMPO (**57**) bedingte Rotfärbung der Reaktionsansätze innerhalb von einer Minute signifikant aufgehellt hatte, was deutlich zeigte, dass ein Teil des TEMPOs verbraucht worden war. Um die Ansätze genauer zu charakterisieren, wurde eine GPC-Analyse der Produkte – durch eine Probenentnahme direkt aus dem Ansatz heraus – durchgeführt. Das Ergebnis ist in der Abbildung 6.20 zu sehen. Aus dieser Analyse ist ersichtlich, dass bei Anwesenheit von TEMPO (**57**) in keinem der drei Lösungsmittel hochmolekulares Polymer gebildet wird. Es sind lediglich 4 Verbindungen im niedermolekularen Bereich erkennbar. Die ersten drei – bei 500, 900 und 1.400 g·mol⁻¹ – können den TEMPO-Abfang- bzw. deren Folgeprodukten **61**, **62** und **63** (im rechten Teil von Abbildung 6.20) zugeordnet werden. Da das Abfangprodukt **63** nicht stabil ist, handelt es sich bei **61** und **62** um die Umlagerungsprodukte zu den entsprechenden Aldehyden^[65], was durch eine NMR-Analyse – hier nicht gezeigt – bestätigt werden konnte. Die kleine Schulter bei 1.900 g·mol⁻¹ könnte zu einem mit TEMPO (**57**) abgefangenem Tetramer gehören und ist in jeder GPC-Kurve vorhanden.

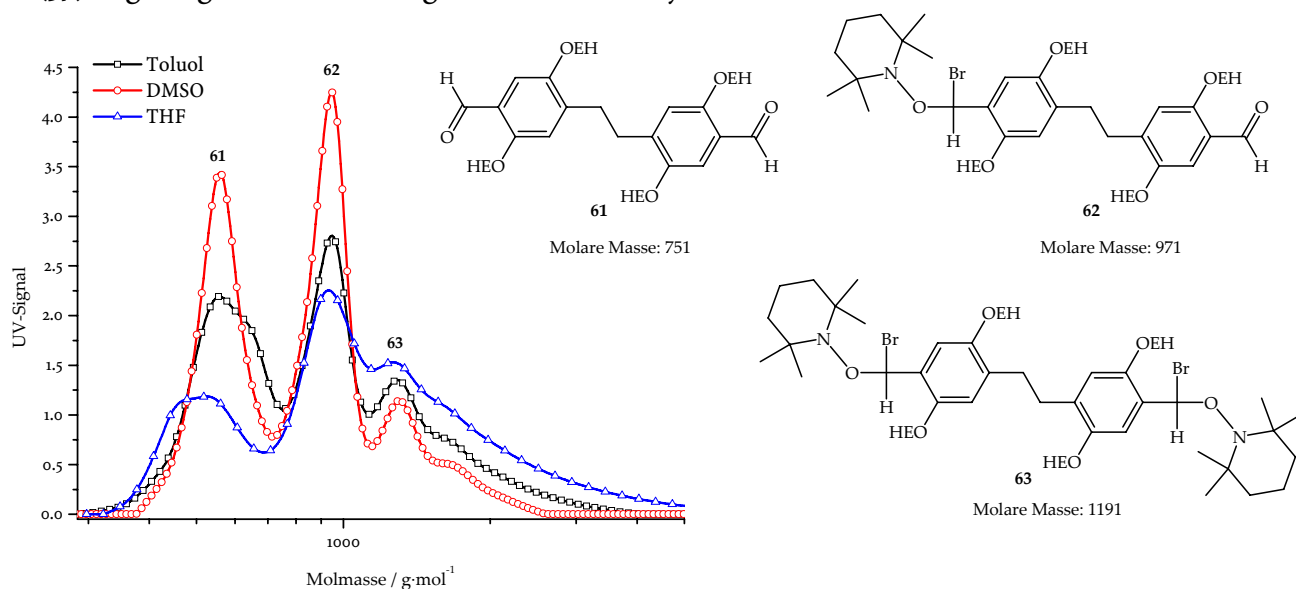


Abb.6.20 GPC-Analyse der GILCH-Polymerisation in verschiedenen Lösungsmitteln – DMSO, Toluol und THF – unter Zugabe von 2 Äquivalenten TEMPO (**57**).

Da unter den hier getesteten Bedingungen, d. h. in Gegenwart eines Überschusses an TEMPO (57), weder in THF und Toluol noch in DMSO Polymer gebildet wird, folgt aus diesem Experiment – erstens –, dass ein anionischer Mechanismus mit sehr hoher Wahrscheinlichkeit vollständig ausgeschlossen werden kann und – zweitens –, dass die verwendeten Lösungsmittel keinen Einfluss auf den Mechanismus der GILCH-Polymerisation haben. Daraus folgt wiederum, dass das Kettenwachstum der GILCH-Polymerisation ausschließlich nach einem radikalischen Mechanismus abläuft. Auf Basis dieser Erkenntnis stellte sich somit als nächstes die Frage, wie die Radikale bzw. das radikalische Dimer 55 aus dem Ausgangsmaterial 36 entstehen. Diese Fragestellung, die insbesondere vor dem Hintergrund der tiefen Temperatur von ca. -65 °C, ab der bereits ein Kettenwachstum zu beobachten war, eine hohe Relevanz hat, wird im folgenden Kapitel diskutiert.

6.6 DFT-Berechnungen zur GILCH-Polymerisation

Bisher konnte gezeigt werden, dass die Reaktion des EHO-Monomers (36) mit Kalium-*tert.*-butanolat in THF als Lösungsmittel zu dem eigentlich aktiven Monomer, dem α -Brom-EHO-*p*-chinodimethan (48), führt, das anschließend nach aktueller Erkenntnislage ausschließlich radikalisch zum PPV 35 polymerisiert. Als Nebenprodukte entstehen während der Polymerisation [2,2]-*p*-Cyclophane. Weiterhin werden neben der regulären PPV-Wiederholungseinheit, die *trans*-konfiguriert ist, auch die bereits in Kapitel 3.3 erwähnten TBB-Defekte erzeugt. Vor diesem Hintergrund stellten sich weitere wichtige Fragen: Erstens, verläuft die Aktivierung des Monomers zum *p*-Chinodimethan ausschließlich über einen E_2 -Mechanismus oder ist aus theoretischer Sicht ebenfalls der E_{1cb} -Mechanismus relevant? Der Nachweis der [2,2]-*p*-Cyclophane belegt neben den schon diskutierten Studien nochmals, dass der Start einer Polymerkette ganz offensichtlich durch ein radikalisches Dimer initiiert wird – siehe Schema 3.2. Daraus ergibt sich – zweitens – die Frage, wie dieses aus dem aktiven Monomer, dem *p*-Chinodimethan, gebildet wird. Weiterhin stellt sich in diesem Zusammenhang – drittens – die Frage, warum die Dimerisierung selektiv als Schwanz-Schwanz- und die *p*-Chinodimethanaddition an die wachsende Polymerkette in der Regel als Kopf-Schwanz-Addition erfolgt und – viertens –, was die Ursache der dennoch auftretenden TBB-Defekte in den Polymerketten ist.

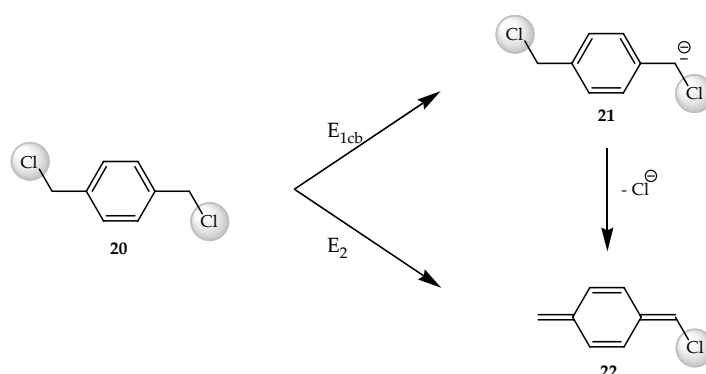
Zur Beantwortung dieser Fragen wäre es sehr hilfreich, wenn die Aktivierungsparameter – Enthalpie ΔH^\ddagger und freie Enthalpie ΔG^\ddagger – für die einzelnen Reaktionsschritte bekannt wären. Aus diesem Grund wurden in einer Kooperation mit PD Dr. Stefan Immel³⁾ DFT-Rechnungen zur theoretischen Beschreibung der GILCH-Polymerisation durchgeführt. Die Methode der Dichtefunktionaltheorie, kurz DFT, stellt in diesem Fall ein sehr hilfreiches Werkzeug zur Unterstützung bzw. Überprüfung und Bewertung der experimentellen Befunde dar.

³⁾ Clemens Schöpf-Institut für Organische Chemie und Biochemie, Technische Universität Darmstadt

6.6.1 Theoretische Beschreibung der Monomeraktivierung

Um den Rechenaufwand in einem sinnvollen Rahmen zu halten, wurden im Folgenden für alle Rechnungen die Alkyloxy-Seitenketten – wie z. B. die 2-Ethylhexoxy-Seitenkette – durch Methoxygruppen substituiert bzw. in einigen Fällen wurde sogar vollständig auf die Seitenketten verzichtet. Das stellt eine gängige und meist zulässige Vereinfachung dar, die nur einen geringen Einfluss auf die berechneten Energien hat. Für die Berechnungen wurde als weitere Modifikation oftmals Chlor anstelle von Brom betrachtet, und die Polarität des Lösungsmittels wurde durch Verwendung eines polarisierbaren Kontinuumsmodells berücksichtigt.

Als erstes wurde die Aktivierung des Ausgangsmaterials **20** zum *p*-Chinodimethan-Monomer **22** untersucht. Hierzu sind, wie in Schema 6.6 gezeigt, zwei Möglichkeiten zu diskutieren.



Schema 6.6 Monomeraktivierung: Die Bildung des Anions **21** verläuft über eine E_{1cb}- bzw. die *p*-Chinodimethanbildung **22** über eine E₂-Eliminierung.

Das Monomer **20** kann im ersten Schritt durch die Base, wie in Schema 6.6 gezeigt, entweder in Benzylstellung durch eine E_{1cb}-Eliminierung zum Anion **21** deprotoniert oder durch eine konzertierte 1,6-Eliminierung direkt in das *p*-Chindodimethan **22** überführt werden. Experimentell konnte hierzu in Kapitel 6.2 gezeigt werden, dass sich das Ausgangsmaterial **20** bei -80 °C quantitativ in das entsprechende *p*-Chinodimethan überführen lässt. Es gab bei diesen Experimenten jedoch keinen Hinweis darauf, dass parallel eine unimolekulare Eliminierung zu einem Anion **21** abläuft. Daher sollte hier nun in diesem Zusammenhang einerseits geklärt werden, ob es zumindest theoretisch möglich ist, das postulierte Anion **21** durch Deprotonierung von **20** zu erhalten, und auf der anderen Seite, wie lange ein solches Molekül unter den Bedingungen der GILCH-Synthese existent sein kann. Um diese Fragen zu beantworten, wurde eine Modellierung der Deprotonierung von 1,4-Bis(chlormethyl)benzol **20** mit Kalium-*tert.*-butanolat zum *p*-Chinodimethan **22** durchgeführt.

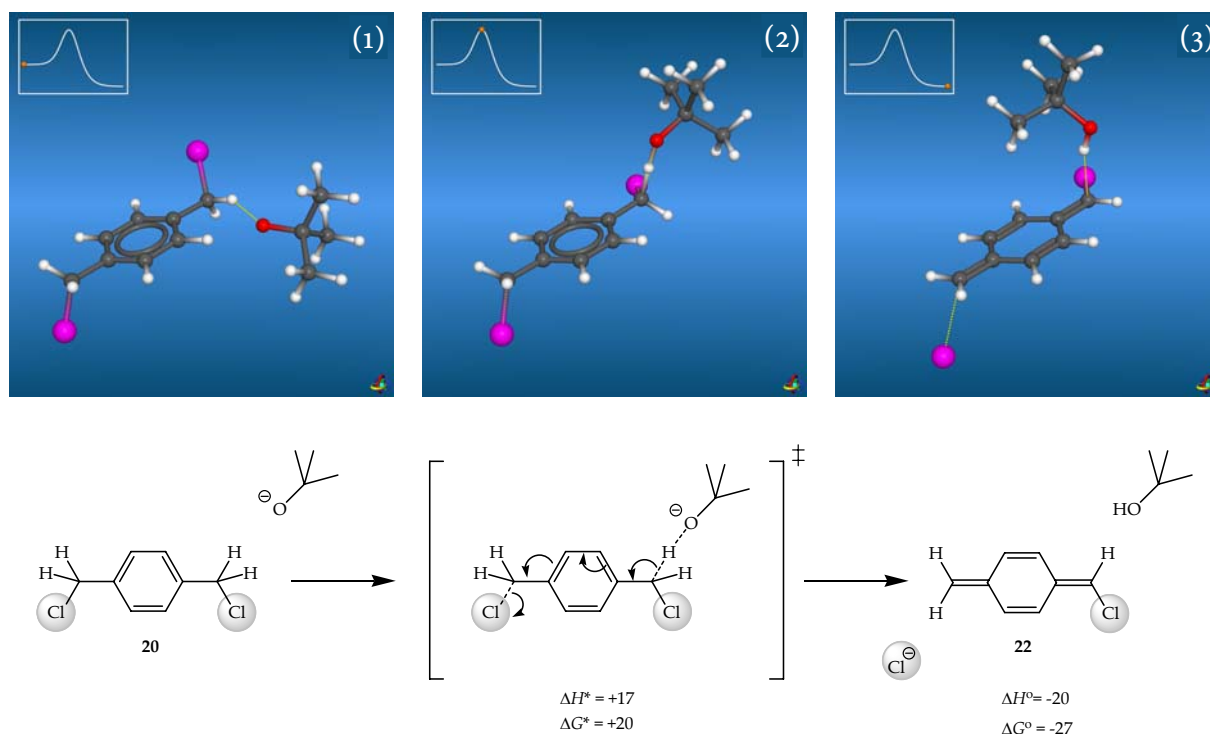
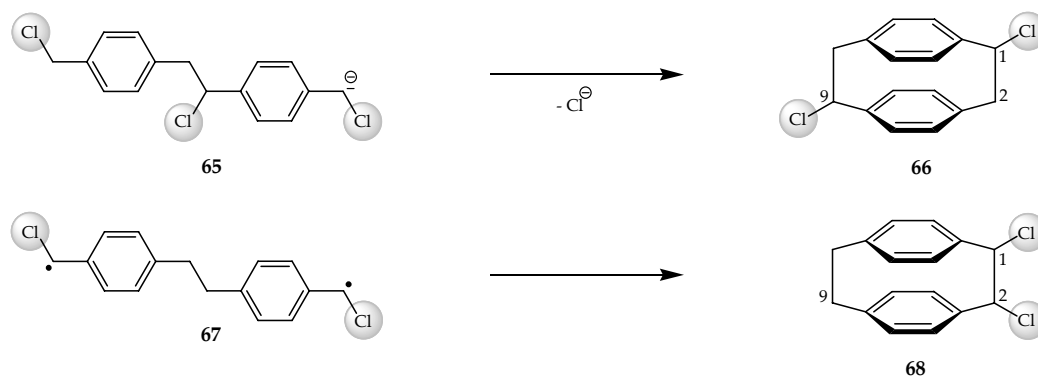


Abb. 6.21 Modellierung der Reaktionskoordinate für die Deprotonierung von 1,4-Bis(chlormethyl)benzol (**20**) mit Kalium-*tert.*-butanolat: Annäherung der Edukte auf Reaktionsabstand (1), Übergangszustand (2), Bildung der Produkte (3). ((B₃LYP/6-311G(d); Energien in kJ·mol⁻¹ relativ zum Edukt).

Es gelang in keinem Fall, auch nicht mit höheren Basissätzen⁴⁾, ein Minimum auf der Energiehyperfläche für die Bildung des Anions **21** zu finden. Alle weiteren Optimierungsversuche hatten vielmehr den barrierefreien Verlust des Chloridions zur Folge. Die Eliminierung verläuft demnach streng nach der in Abbildung 6.21 gezeigten Reaktionskoordinate: Bei der Deprotonierung handelt es sich bis zum Übergangszustand um eine endotherme Reaktion. Die Bindungslänge der Abgangsgruppe ändert sich hierbei lediglich von 1.841 Å auf 1.918 Å. Nach Überschreitung der Energiebarriere ändert sich sehr schnell und simultan der Bindungsabstand zwischen der C-Cl- und der C-H-Bindung – jeweils in Benzylstellung –, was durch Vergleich von (2) und (3) in Abbildung 6.21 gut zu sehen ist. Es handelt sich somit definitiv um eine konzertierte Reaktion nach einem E₂-Mechanismus. Ein ionisches Intermediat **21** ist dementsprechend jetzt ebenfalls aus theoretischer Sicht nicht existent. Dieser Befund stützt sehr stark z. B. die experimentell gefundene Tatsache, dass bei der Analyse der Nebenprodukte^[40] der GILCH-Polymerisation niemals ein 1,9-Dichlor-[2,2]-*p*-cyclophan (**66**) gefunden wurde, das nur aus einem anionischen Prozess stammen kann. Man findet vielmehr stets das 1,2-Dichlor-[2,2]-*p*-cyclophan (**68**) bzw. das 1,2-Dibrom-[2,2]-*p*-cyclophan **45**, je nach verwendetem Monomer. Auch führten Quenchexperimente mit D₂O nie zu Produkten, in denen in Benzylstellung Deuterium zu finden war. Daraus folgt, dass die Reaktion eines Bis(halogenmethyl)benzol-

⁴ B₃LYP/6-311++G(d) oder B₃LYP/ang-cc-pvTZ

Monomers mit Kalium-*tert.*-butanolat in THF offenbar unter allen betrachteten Bedingungen immer ausschließlich nach einem E₂-Mechanismus zum α-Halogen-*p*-chinodimethan führt, wobei das Bis(brommethyl)benzol-Monomer, wie in Kapitel 6.2 gezeigt, das reaktivere System darstellt. Das von HSIEH und FERRARIS postulierte Anion **21** spielt somit unter diesen Bedingungen für die GILCH-Polymerisation definitiv keine Rolle.

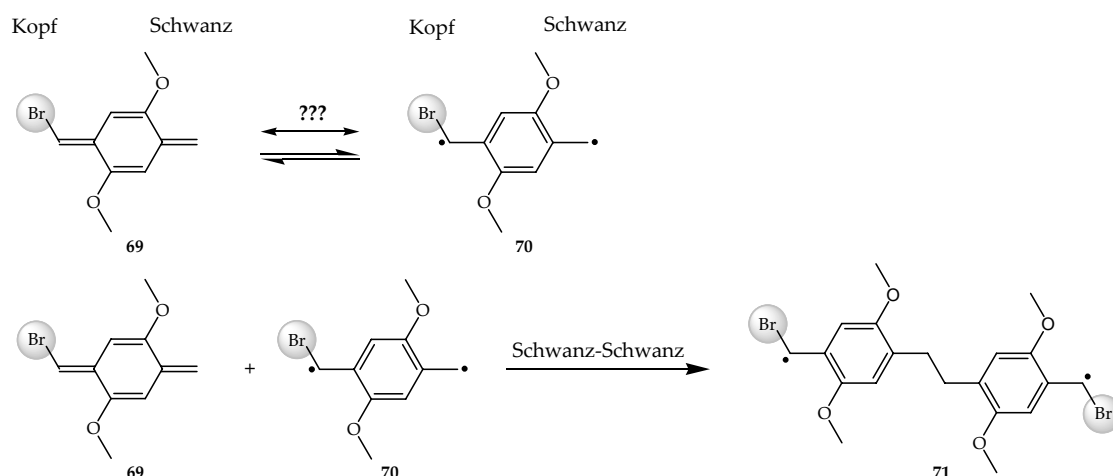


Schema 6.7 Hypothetische Bildung des 1,9-Dichlor-[2,2]-*p*-cyclophans (**66**) durch Ringschluss des Anions **65** via intramolekularem nucleophilen Angriff bzw. des 1,2-Dichlor-[2,2]-*p*-cyclophans (**68**) durch Zyklisierung des diradikalischen Dimers **67** durch intramolekulare Rekombination.

Aus den bisherigen Erkenntnissen – sowohl aus den Experimenten wie auch aus der Theorie – geht somit des weiteren eindeutig hervor, dass die GILCH-Polymerisation durch ein radikalisches Dimer gestartet wird. Allerdings war die Diskussion in der Literatur darüber, wie dieses gebildet wird, eher spekulativ^[59,66-69]. Dieses Problem wurde daher ausführlich theoretisch mit der Methode der DFT behandelt. Dies stellt das Thema des nächsten Abschnitts dar.

6.6.2 Bildung des radikalischen Dimers

In der Literatur liegt derzeit in Hinsicht auf die Initiierung des nach dem radikalischen Mechanismus verlaufenden Kettenwachstums das in Schema 6.8 gezeigte Bild vor^[59,66-69]. In diesem Bild resultiert aus dem *p*-Chinodimethan **69** eine diradikalische Spezies **70**, die dann durch Addition an das *p*-Chinodimethan **69** das radikalische Dimer **71** bildet. Allerdings ist noch nicht geklärt, ob es sich bei **69** und **70** um zwei unterscheidbare Spezies handelt, die in einem Gleichgewicht nebeneinander vorliegen, oder um mesomere Grenzformen ein und desselben Moleküls. Um diesen Punkt zu klären, wurde als erstes für den Fall, dass es sich um unterscheidbare Moleküle handelt, der Energieunterschied zwischen der chinoiden Form, dem α-Brom-bis(methoxy)-*p*-chinodimethan (**69**), und dem Diradikal **70** jeweils für das (*E*)- und (*Z*)-Isomer berechnet. Hierfür war es im Vorfeld notwendig, die Multiplizität des Grundzustandes der betrachteten Spezies zu bestimmen.



Schema 6.8 Vorstellungen zur Bildung des radikalischen Dimers **71**: Addition eines *p*-Chinodimethans **69** an eine diradikalische Spezies **70**.

Es konnte gezeigt werden, dass das *p*-Chinodimethan **69** einen »Singulett-« S_0 , das α -Brom-bis(methoxy)-*p*-xylyl-Radikal (**70**) jedoch einen »Triplett-Grundzustand« T_0 aufweist. Das Ergebnis der nachfolgenden Kalkulation ist in Abbildung 6.22 zu sehen.

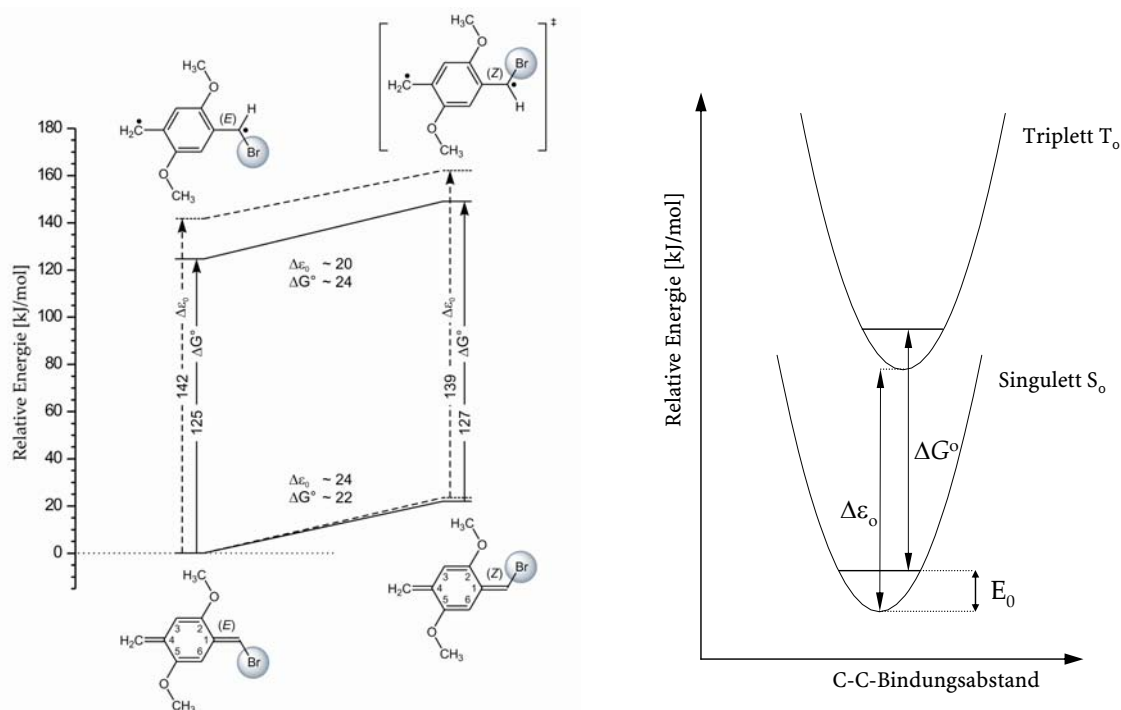


Abb. 6.22 Links: Berechnung des Energieunterschieds für den Grundzustand zwischen dem α -Brom-bis(methoxy)-*p*-chinodimethan (**69**) und dem α -Brom-bis(methoxy)-*p*-xylyl-Radikal (**70**). Verwendeter Basissatz: (U)B3LYP/6-311++G(d,p); Energien in kJ·mol⁻¹. Rechts: Qualitatives Energieschema zur Berechnung der Energiewerte – Details im Text.

In dem Energiediagramm sind jeweils zwei Energien angegeben – $\Delta\epsilon_0$ und ΔG° . $\Delta\epsilon_0$ entspricht der Differenz der elektronischen Energien des Systems für den Grundzustand

ohne Berücksichtigung des Schwingungsgrundzustands, der Nullpunktsenergie E_0 . Um ΔG° und ΔH° zu erhalten, muss $\Delta \epsilon_0$ dementsprechend noch um die Nullpunktsenergie korrigiert werden. Diese lässt sich durch eine so genannte Frequenzanalyse bestimmen. Nach der Frequenzanalyse erhält man die gewünschten Energiewerte für die Änderung der Enthalpie ΔH° bzw. der freien Enthalpie ΔG° für den Übergang von **69** nach **70**. Auf Basis dieser Beschreibung ist aus der Abbildung 6.22 weiterhin ersichtlich, dass das (*Z*)-Isomer energetisch – für beide Spezies – erwartungsgemäß höher als das (*E*)-Isomer liegt. Dieses Ergebnis steht in sehr gutem Einklang mit der Tieftemperatur-NMR-Studie: Hier wurde ausschließlich das (*E*)-Isomer gefunden. Der energetisch relevante Unterschied in der freien Enthalpie zwischen den Grundzuständen für das α -Brom-bis(methoxy)-*p*-chinodimethan (**69**) und dem Diradikal **70** beträgt $125 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Aufgrund der Tatsache, dass der Grundzustand von **69** und **70** energetisch so weit auseinander liegt, kann es sich nicht um mesomere Grenzformen ein und desselben Moleküls handeln, da diese isoenergetisch sein müssen. Diesem Ergebnis entsprechend, muss es sich bei dem α -Brom-bis(methoxy)-*p*-chinodimethan (**69**) und dem α -Brom-bis(methoxy)-*p*-xylyl-Radikal (**70**) um unterscheidbare Moleküle handeln.

Für die Beschreibung der Selektivität – Schwanz-Schwanz, Kopf-Schwanz etc. – der Dimerisierung zum radikalischen Dimer **71**, wird im Folgenden die Benzylstellung mit Halogen konsequent als Kopf und die ohne als Schwanz bezeichnet. In Sinne dieser Terminologie ist es notwendig, die Verteilung der Elektronendichte der beiden ungepaarten Elektronen in Benzylstellung (Kopf/Schwanz) des Diradikals **70**, zu betrachten – siehe Abbildung 6.23 –, um die Selektivität, mit der **69** und **70** zum radikalischen Dimer **71** koppeln, qualitativ erklären zu können. Radikalreaktionen laufen orbitalkontrolliert ab. Daher ist für die hypothetisch auf diesem Wege verlaufende Bildung des radikalischen Dimers **71** die Wechselwirkung der ungepaarten Elektronen des Diradikals **70** mit dem HOMO bzw. LUMO des *p*-Chinodimethans **69** relevant. Im linken Teil von Abbildung 6.23 ist die Mulliken-Spindichteverteilung im Diradikal **70** gezeigt. Das reaktivere Ende des Diradikals ist dasjenige mit der größeren lokalisierten Spindichte. Diese ist in der halogenfreien Benzylstellung (Schwanz) größer als in der bromsubstituierten Benzylstellung (Kopf). Die Selektivität für die Dimerbildung gemäß diesem Reaktionspfad ist somit durch die Wechselwirkung des Schwanzendes des Diradikals **70** mit dem HOMO oder LUMO des *p*-Chinodimethans **69** gegeben, was auf der rechten Seite in Abbildung 6.23 qualitativ zu sehen ist. Es lässt sich deutlich erkennen, dass diese mit dem HOMO bzw. dem LUMO des Schwanzendes des *p*-Chinodimethans **69** gleichermaßen bevorzugt ist, da die Orbitalkoeffizienten für das HOMO wie auch für das LUMO hier am größten sind. Dementsprechend ist die Selektivität für die Dimerbildung »Schwanz-Schwanz«, wodurch zwei radikalische Kopffenden generiert werden, die eine Polymerkette in beide Richtungen starten können.

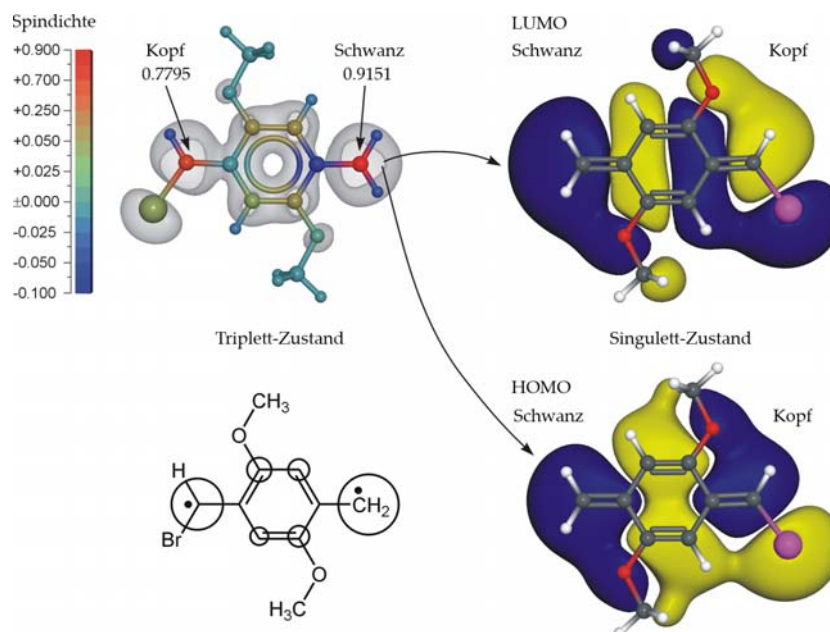


Abb. 6.23 Elektronendichteverteilung des Diradikals 70 und Wechselwirkung der ungepaarten Elektronen mit den Grenzorbitalen (Kohn-Sham-Grenzorbitale) des *p*-Chinodimethans 69.

Für das neu gebildete Kopfende gelten dieselben Selektivitätsregeln, wie für die vorangegangene Diskussion der Dimerbildung: Die wachsende Polymerkette ist Kopfzentriert und bevorzugt – entsprechend der oben erläuterten Selektivitätsregeln – das Schwanzende des *p*-Chinodimethans 69. Daraus folgt, dass die Addition des *p*-Chinodimethans an die wachsende Polymerkette Kopf-Schwanz sein muss, was zur Ausbildung der regulären Wiederholungseinheit des PPV führt.

6.6.3 Selektivität der Chinodimethanaddition an das radikalische Dimer

Vor dem Hintergrund der bisher gezeigten Resultate und ihrer Diskussion lässt sich die Bildung des radikalischen Dimers 71 qualitativ gut verstehen. Für ein fundiertes Verständnis ist jedoch ebenfalls eine quantitative Betrachtung notwendig. Um diese vorzunehmen, wurden die Aktivierungsparameter für die Bildung des radikalischen Dimers 67 ausgehend vom α -Chlor-*p*-chinodimethan (22) berechnet, wobei die [2,2]-Dichlor-*p*-cyclophan-Bildung als Nebenprodukt mit einbezogen wurde. Die entsprechenden Ergebnisse sind in Abbildung 6.24 gezeigt. In dieser ist die relative Energie der verschiedenen Zwischenstufen gegen die Reaktionskoordinate aufgetragen. Die berechneten Werte für die Änderung der freien Enthalpie sind mit durchgezogenen Linien, die der Enthalpie mit gestrichelten gezeichnet. Für eine sinnvolle Diskussion der Bildung der einzelnen Intermediate ist es notwendig, auch die Regioselektivität, mit der die

einzelnen Reaktionsschritte prinzipiell ablaufen können, mit zu berücksichtigen. Aus diesem Grund wurde jede mögliche Kupplung zum Dimer – Schwanz-Schwanz, Schwanz-Kopf, Kopf-Schwanz und Kopf-Kopf – berechnet. Aus Abbildung 6.24 ist ersichtlich, dass der Übergang vom S_0 -Grundzustand des α -Chlor-*p*-chinodimethans (**22**) in den T_0 -Grundzustand des Diradikals **72** mit einer Änderung in der freien Enthalpie von $113 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ verbunden ist. Für die anschließende Ausbildung des Übergangszustands bei der Reaktion mit einem weiteren α -Chlor-*p*-chinodimethan (**22**) werden weitere $42 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ benötigt, wobei sich die Schwanz-Schwanz-Selektivität als die energetisch günstigste erweist.

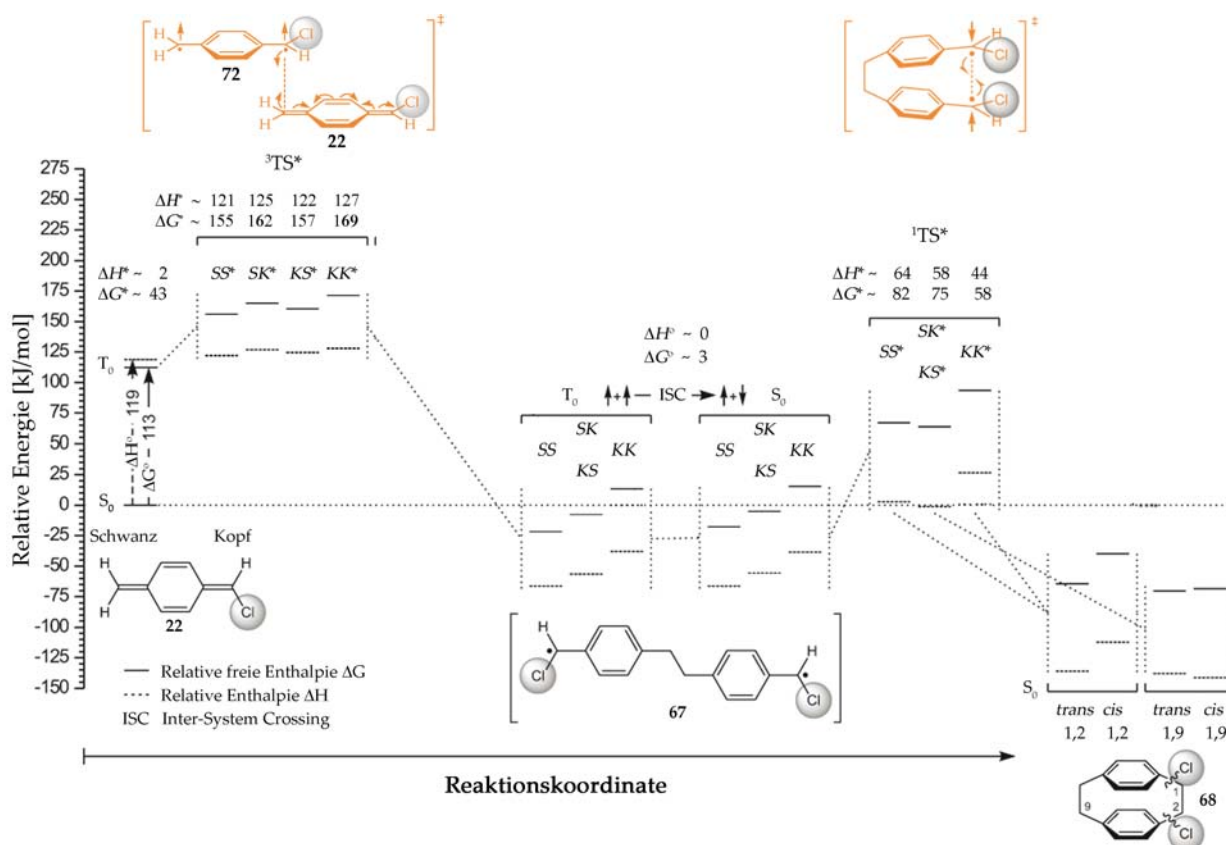


Abb. 6.24 Berechnung der Aktivierungsparameter ΔG° und ΔH° für die Bildung des radikalischen Dimers **67** und des Nebenprodukts [2,2]-Dichlor-*p*-cyclophan (**68**) ausgehend vom α -Chlor-*p*-chinodimethan (**22**). Verwendeter Basissatz: (U)B3LYP/6-311++G(d,p); Energien in $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

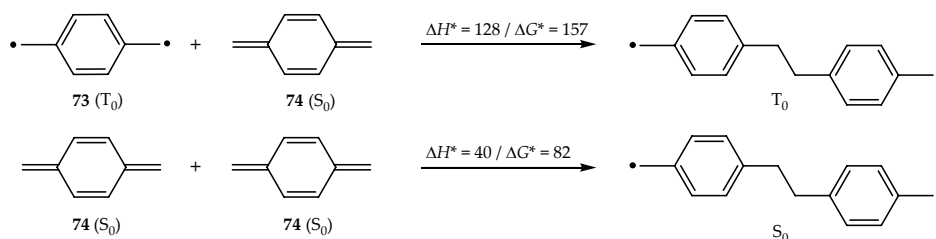
Die Reaktion des Diradikals **72** (T_0) mit dem *p*-Chinodimethan **22** (S_0) muss desweiteren unter Erhalt der Multiplizität erfolgen, wodurch für das radikalische Dimer **67** wiederum ein T_0 -Grundzustand resultiert. Die Cyclodimerisierung zum Nebenprodukt [2,2]-*p*-Cyclophan **68** erfordert ein Inter-System Crossing des radikalischen Dimers **67** in den S_0 -Grundzustand und ist mit einer Änderung in der freien Enthalpie von $3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ verbunden. Dieser nur geringe Energieunterschied ergibt sich daraus, dass die beiden radikalischen Zentren durch eine Ethyl-Einheit zwischen den Aromaten elektronisch voneinander annähernd entkoppelt sind, die Wechselwirkung zwischen den beiden

radikalischen Zentren über das Molekül hinweg also gering ist. Die anschließende Cyclodimerisierung wird eingeleitet durch eine Rotation um die C-C-Einfachbindung der Ethyl-Einheit, wobei durch die Notwendigkeit einer Verbiegung der aromatischen Ringe während der Zyklisierung eine weitere Barriere von $82 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ resultiert. Es bildet sich das *trans*-1,2-Dichlor-Isomer als favorisiertes [2,2]-*p*-Cyclophan. Der Ringschluss erfolgt in einem frühen Übergangszustand mit einem Abstand der beiden radikalischen Zentren von 2.804 \AA . Dies ist eine wichtige Information für die Diskussion der Konkurrenz zwischen der Monomeraddition an die wachsende Polymerkette und der Cyclodimerisierung zum [2,2]-*p*-Cyclophan.

Alle bisher vorgestellten Berechnungen wurden dem in der Literatur gängigem Bild der GILCH-Polymerisation entsprechend durchgeführt. Allerdings ergeben sich aus dieser Sichtweise die folgenden Probleme: Für die Bildung des radikalischen Dimers **67** ist – erstens – ein Inter-System Crossing notwendig, da dieses einen T_0 -Grundzustand aufweist. Dieser Übergang folgt dem Interkombinationsverbot – Dipolübergänge sind nur unter Erhalt der Multiplizität erlaubt – und ist somit formal verboten. Weiterhin ist die Bildung des Diradikals **72** mit einer Änderung in der freien Enthalpie von $113 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ verbunden. Dieses Ergebnis lässt sich nicht mit den Tieftemperatur-NMR-Studien vereinbaren: Hieraus ist bekannt, dass die Polymerisation ab einer Temperatur von -65°C beginnt, was gleichbedeutend mit der Bildung der ersten radikalischen Dimere **67** sein muss. Der berechnete Wert für die Änderung der freien Enthalpie ist unter diesen Reaktionsbedingungen nicht überzeugend mit den Tieftemperatur-Experimenten in Übereinstimmung zu bringen. Davon abgesehen gibt es weiterhin keinen experimentellen Beweis für die Existenz des Diradikals **72**. Aus TEMPO-Abfangexperimenten folgte, dass stets das radikalische Dimer **67** abgefangen wird. Selbst bei einem sehr großen Überschuss an TEMPO (**57**) konnte in keinem Fall das 2:1-Addukt, das dem Abfangprodukt des Diradikals **72** entsprechen würde, beobachtet werden. Es drängte sich daher der Eindruck auf, dass in der bisherigen Vorstellung zur Bildung des radikalischen Dimers **67** ein grundlegender Fehler stecken muss.

Alle bisherigen Überlegungen gingen davon aus, dass das *p*-Chinodimethan **22** thermisch aktiviert zu einem gewissen Teil in das entsprechende Diradikal **72** überführt wird. Wie erwähnt, ist hier die Multiplizität des α -Chlor-*p*-chinodimethan-Grundzustands ein »Singulett« bzw. ein »Triplet« für das resultierende Diradikal **72**. Daraus ergab sich die Frage, ob die Reaktion des *p*-Chinodimethans **22** mit dem Diradikal **72** tatsächlich die einzige Möglichkeit ist, das radikalische Dimer **67** zu bilden. Alternativ ist ebenfalls denkbar, dass zwei Moleküle *p*-Chinodimethan **22** im Singulett-Grundzustand direkt dimerisieren. Das ist zwar auf den ersten Blick nicht unmittelbar ersichtlich, dennoch wurde für eine erste Abschätzung für das vollständig unsubstituierte *p*-Chinodimethan (**74**) dieser Reaktionsweg mit dem zuvor diskutierten verglichen. Das Resultat dieser DFT-Rechnung zeigt ganz deutlich, dass für die Dimerisierung aus zwei Molekülen *p*-Chinodimethan (**74**) eine Energiebarriere in der freien Enthalpie resultiert, die in etwa

nur noch halb so groß ist wie die Kombination *p*-Chinodimethan (74) (S_0) plus Diradikal 73 (T_0). Dieses Ergebnis stützt den experimentellen Befund, dass das Diradikal 73, das bis heute nicht nachgewiesen werden konnte, auch tatsächlich keine Relevanz besitzt.



Schema 6.9 Vergleich der Barrieren für die Reaktion des unsubstituierten *p*-Chinodimethans (74) (S_0) mit dem Diradikal 73 (T_0) bzw. sich selbst. Verwendeter Basissatz: (U)B3LYP/6-311G(d); Energien in $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Um die Konkurrenz beider Reaktionspfade noch detaillierter miteinander vergleichen zu können, wurde als nächster Schritt die Reaktionskoordinate für die S_0 - S_0 -Kupplung ausgehend vom α -Chlor-*p*-chinodimethan (22) bis zur [2,2]-*p*-Cyclophanbildung analog der T_0 - S_0 -Kupplung modelliert. Daraus ergibt sich eine größere Genauigkeit einerseits und eine bessere Vergleichbarkeit auf der anderen Seite zu den in dieser Arbeit verwendeten Monomeren. Die Ergebnisse sind zusammenfassend in Abbildung 6.25 gezeigt. Für den bereits diskutierten Fall der T_0 - S_0 -Kopplung – in Abbildung 6.25 schwarz dargestellt – muss das α -Chlor-*p*-chinodimethans (22) aus dem S_0 -Grundzustand in das Diradikal 72 mit einem T_0 -Grundzustand überführt werden, bevor die Reaktion des so gebildeten Diradikals 72 mit einem weiteren α -Chlor-*p*-chinodimethan (22) zum radikalischen Dimer 67 führt. Für die Bildung des radikalischen Dimers 67 resultiert hieraus eine Barriere in der freien Enthalpie von insgesamt $155 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Auf der anderen Seite ist die S_0 - S_0 -Kopplung – blauer Reaktionspfad in Abbildung 6.25 – des α -Chlor-*p*-chinodimethans (22) mit sich selbst mit einer wesentlich kleineren freien Aktivierungsenthalpie von lediglich $82 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ verbunden und führt direkt zu 67 mit einem S_0 -Grundzustand. Für beide Fälle, die T_0 - S_0 -Kopplung wie auch die S_0 - S_0 -Kopplung zum radikalischen Dimer 67, ist die Schwanz-Schwanz-Selektivität thermodynamisch favorisiert.

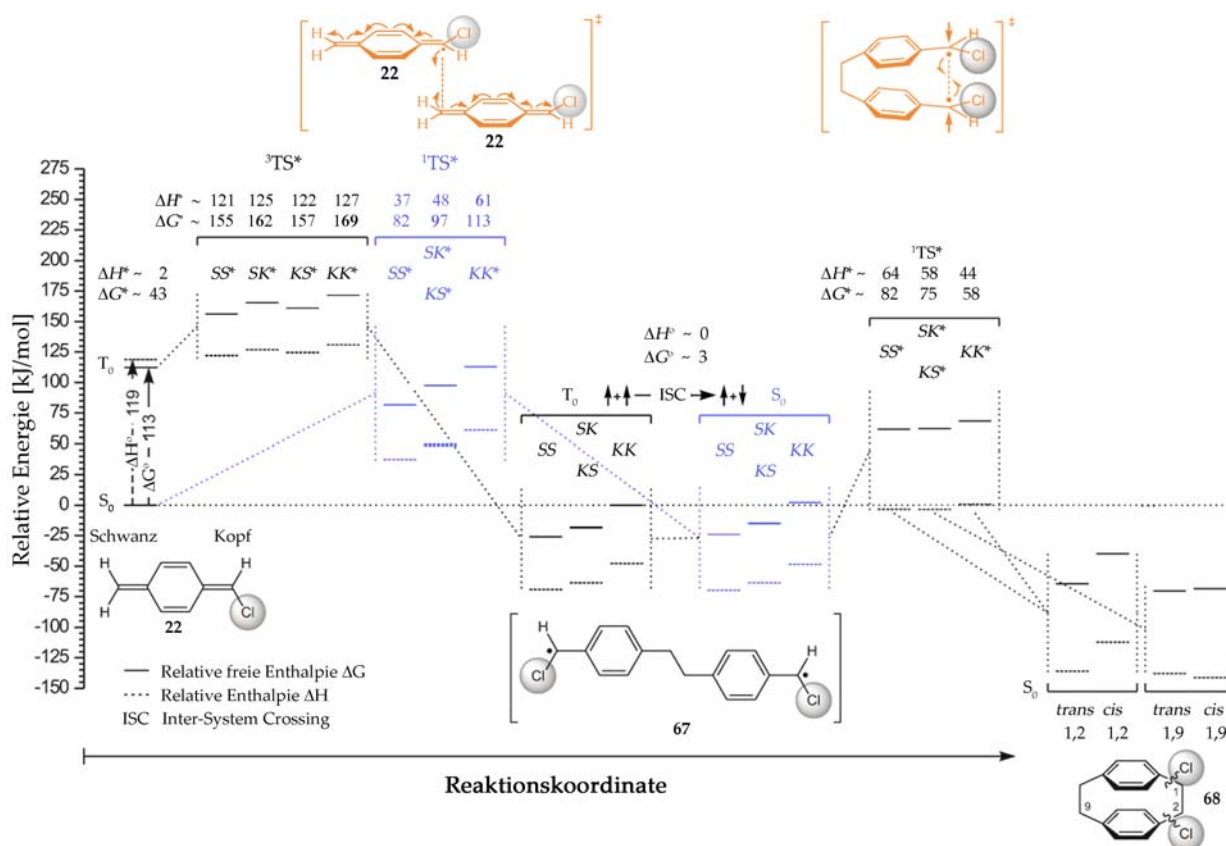


Abb. 6.25 Vergleich der Barrieren für die Reaktion des α -Chlor-*p*-chinodimethan (**22**) mit dem Diradikal **72** – schwarz – (S_0/T_0) und mit sich selbst – blau – (S_0/S_0) zum radikalischen Dimer **67** bzw. zum [2,2]-Dichlor-*p*-cyclophane (**68**). Verwendeter Basissatz: (U)B3LYP/6-311G(d); Energien in $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Daraus folgt das wichtige Zwischenergebnis, dass – erstens – die Existenz des postulierten Diradikals **72** für die Bildung des radikalischen Dimers **67** über den Reaktionsweg der S_0 - S_0 -Kopplung des α -Chlor-*p*-chinodimethans (**22**) mit sich selbst nicht notwendig ist. Die hiermit verbundene freie Aktivierungsenthalpie von $82 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ist – zweitens – wesentlich besser mit dem Ergebnis aus dem Tieftemperatur-NMR-Experiment zu vereinbaren als der konkurrierende Reaktionspfad T_0 - S_0 – hierfür sind $155 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ notwendig.

6.6.4 Konkurrenz zwischen der Cyclodimerisierung und der Polymerisation

Bisher wurde die GILCH-Polymerisation ausgehend vom aktiven Monomer, dem α -Chlor-*p*-chinodimethan (**22**), bis zur Zyklisierung zum [2,2]-Dichlor-*p*-cyclophane (**68**) diskutiert. Die Cyclodimerisierung steht in direkter Konkurrenz zum Start der Polymerisation und soll im Folgenden daher mit der Chinodimethanaddition an die wachsende Polymerkette

verglichen werden. Für diese Studie war es wieder notwendig, die Regioselektivität mit zu berücksichtigen. Wie im vorherigen Abschnitt gezeigt wurde, ist der Energieunterschied in der freien Enthalpie von $3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ für die beiden Grundzustände T_o und S_o für das radikalische Dimer **67** so klein, dass beide radikalischen Zentren als unabhängig voneinander betrachtet werden können. Dadurch reduziert sich die Berechnung auf ein radikalische Zentrum, welches formal durch Teilung des radikalischen Dimers an der zentralen Ethyleinheit entsteht – siehe Abbildung 6.26 auf der linken Seite.

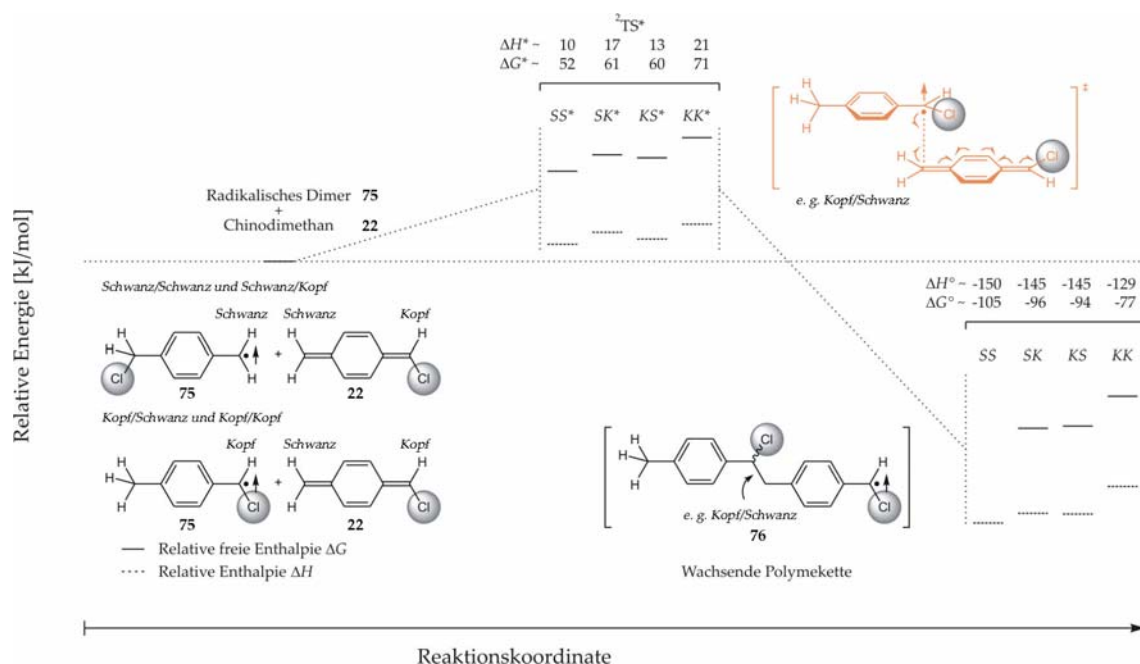
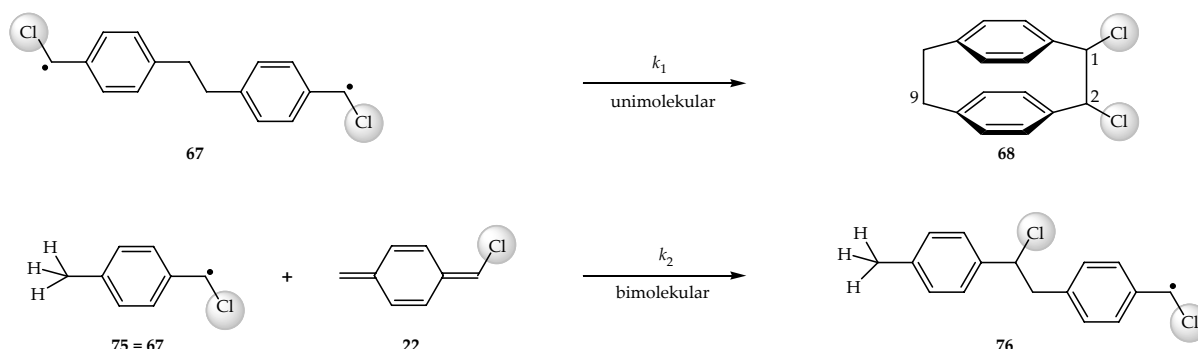


Abb. 6.26 Modellierung des radikalischen Kettenwachstums der GILCH-Polymerisation ausgehend vom radikalischen Dimer **67**. Dieses lässt sich als Benzylradikal **75** approximieren – Details im Text. Verwendeter Basissatz: (U)B₃LYP/6-311G(d);Energien in kJ·mol⁻¹.

Das aktive Kettenende **75** – identisch mit dem radikalischen Dimer **67** – kann, wie in Abbildung 6.26 auf der linken Seite gezeigt, theoretisch entweder H₂C- oder ClHC-zentriert sein. Für das Kopf-zentrierte radikalische Dimer **75** – entstanden aus der S₀-S₀-Kopplung – gibt es zwei Möglichkeiten für die Addition des α-Chlor-*p*-chinodimethans (**22**): Kopf-Schwanz oder Kopf-Kopf. Die Kopf-Schwanz-Selektivität entspricht dem regulären Polymerisationsmode der GILCH-Polymerisation zum PPV und ist mit 11 kJ·mol⁻¹ Unterschied gleichermaßen in Bezug auf die Aktivierungs- bzw. die freie Aktivierungsenthalpie zur Kopf-Kopf-Regioselektivität begünstigt.

Die Konkurrenz zwischen der [2,2]-Dichlor-*p*-cyclophanbildung und der Polymerisation kann prinzipiell durch einen Vergleich der Aktivierungsparameter ΔH^* und ΔG^* diskutiert werden. Allerdings besteht im vorliegenden Fall das Problem, dass es sich bei der Cyclodimerisierung um eine unimolekulare und bei der Chinodimethanaddition an das aktive Kettenende um eine bimolekulare Reaktion handelt. Theoretisch wäre es möglich,

aus den entsprechenden Aktivierungsparametern die jeweilige Geschwindigkeitskonstante k_1 und k_2 unter Standardbedingungen zu berechnen, aber diese sind jedoch aus den zuvor genannten Gründen nicht direkt miteinander vergleichbar.



Schema 6.10 Konkurrenz zwischen der Cyclodimerisierung mit der Geschwindigkeitskonstante k_1 und der Polymerisation mit der Geschwindigkeitskonstante k_2 .

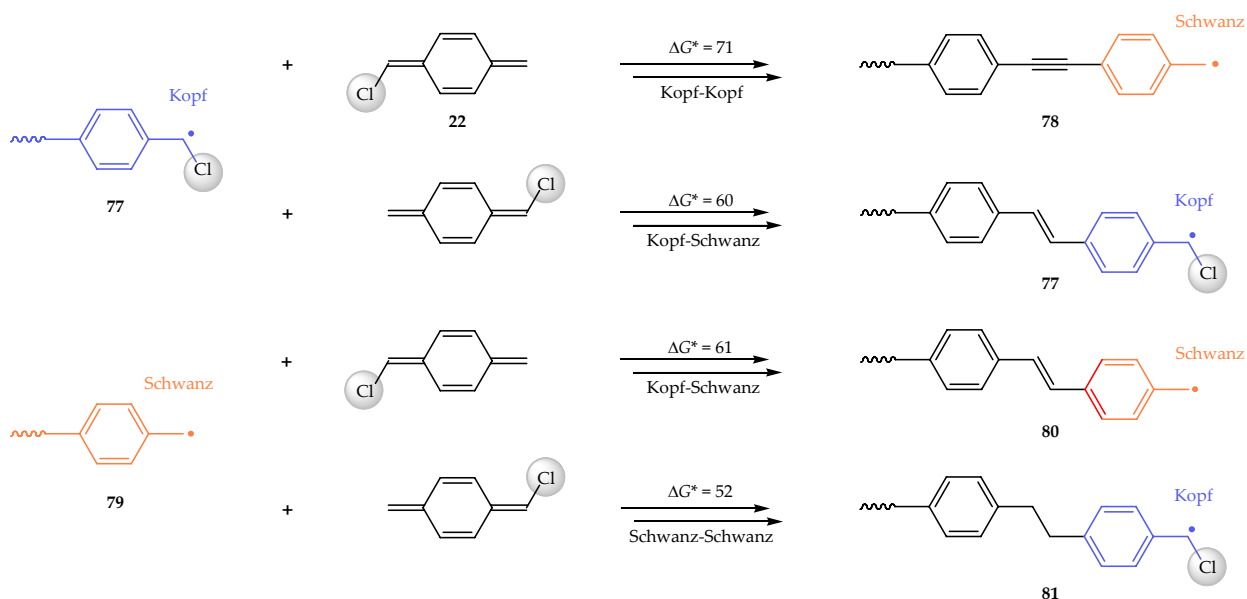
Allerdings kann über einen formalkinetischen Ansatz der Abnahme der Konzentration des radikalischen Dimers **67** – siehe Gleichung 1 – gezeigt werden, dass die Polymerisation im Vergleich zur [2,2]-Dichlor-*p*-cyclophanbildung nur dann konkurrieren kann, wenn das

$$-\frac{d[67]}{dt} = [67](k_1 + k_2[22]) \quad \text{Gleichung 1}$$

Produkt aus $k_2[22]$ größer als die Geschwindigkeitskonstante k_1 für die Cyclodimerisierung ist. Dementsprechend ist zu erwarten, dass die Bildung des [2,2]-Dichlor-*p*-cyclophans (**68**) bevorzugt gegen Ende der Polymerisation, wenn die Konzentration des *p*-Chinodimethans **22** erniedrigt ist, stattfindet.

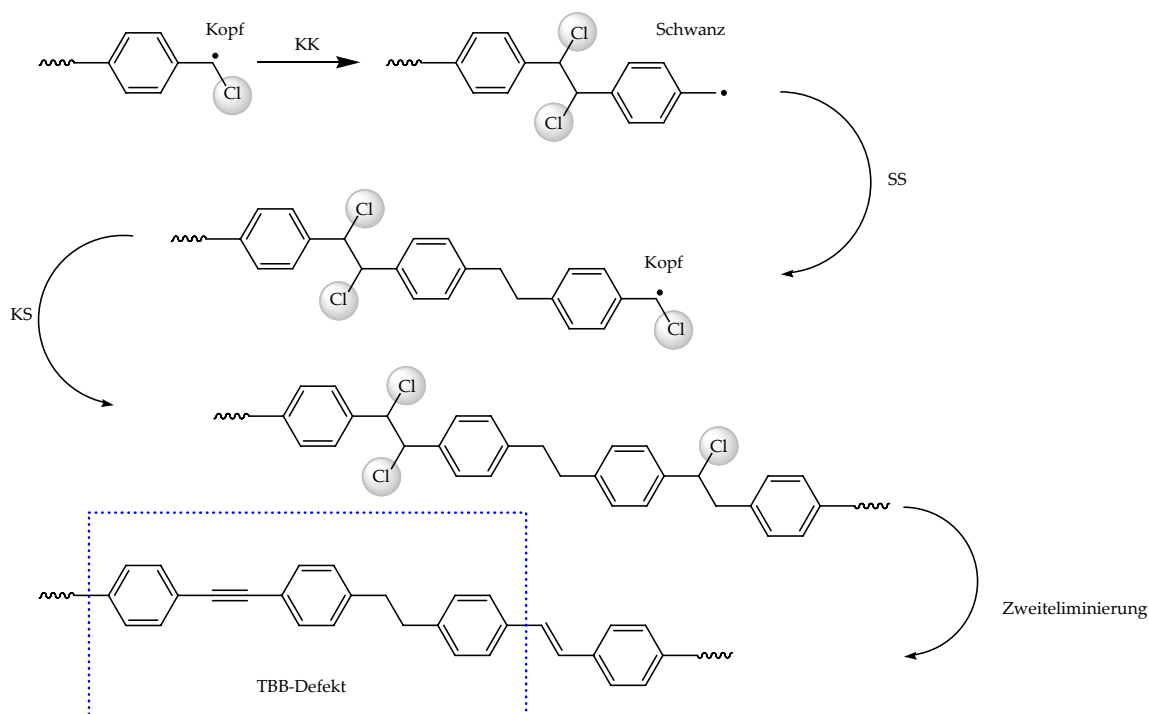
6.6.5 Bildung des TBB-Defekts

Im Folgenden stehen die Polymerisation zum regulären PPV und – im Vergleich dazu – die Bildung des TBB-Defekts im Vordergrund. Unter welchen Bedingungen der jeweilige Reaktionspfad gegenüber dem anderen dominiert, lässt sich qualitativ anhand der Werte für die freie Aktivierungsenthalpie ΔG^* für die Addition des *p*-Chinodimethans über das Kopf- bzw. das Schwanzende an das jeweils vorliegende radikalische Kettenende ableiten: Wie bereits ausführlich diskutiert, beginnt die Polymerisation mit einer S_0-S_0 -Kopplung von zwei Molekülen *p*-Chinodimethan zum radikalischen Dimer. Bei diesem handelt es sich um ein beidseitig Kopf-zentriertes benzylisches Diradikal.



Schema 6.11 Reaktionsschema zur Erklärung der Bildung der regulären Wiederholungseinheit und des TBB-Defekts während der GILCH-Polymerisation. Die doppelten Pfeile sollen die Zweiteliminierung andeuten. Die angegebenen Energiewerte sind aus der Abbildungen 6.26 entnommen. Verwendeter Basissatz: (U)B₃LYP/6-311G(d); Energien in kJ·mol⁻¹.

Für das Kopf-zentrierte Kettenende 77 gibt es nun zwei Möglichkeiten zur Chinodimethanaddition: Kopf-Schwanz und Kopf-Kopf. Die freie Aktivierungsenthalpie ist für die Kopf-Schwanz-Addition um 11 kJ·mol⁻¹ niedriger als für die Kopf-Kopf-Variante und generiert wieder ein neues Kopf-zentriertes Kettenende 77. Wird diese Sequenz nicht unterbrochen, so wird am Ende der Polymerisation – und nach der zweiten Dehydrohalogenierung – ein defektfreies PPV erhalten. Nun ist jedoch der Unterschied in ΔG^* mit 11 kJ·mol⁻¹ für die Kopf-Schwanz- im Vergleich zur Kopf-Kopf-Addition nicht groß genug, um ausschließlich den regulären Polymerisationsmode zu favorisieren. Hieraus resultiert eine endliche Wahrscheinlichkeit für die Kopf-Kopf-Addition, die wiederum ein Schwanzende 79 generiert. Dieses bevorzugt mit einem Energieunterschied von 9 kJ·mol⁻¹ das Schwanzende im Vergleich zum Kopf-zentrierten Ende des *p*-Chinodimethans 22, wodurch ein neues Kopf-zentriertes Kettenende 81 gebildet wird. Daraus ergibt sich das folgende Resümee: Eine zwischenzeitliche Kopf-Kopf-Addition führt in Kombination mit der Zweiteliminierung zu einem TBB-Defekt im Polymer, wobei die Abfolge der Bindungssituationen – Dreifachbindung-Einfachbindung – mechanistisch miteinander korreliert ist. Zu einem besseren Verständnis ist die Reaktionssequenz, die zum TBB-Defekt führt, noch einmal separat in Schema 6.12 gezeigt.

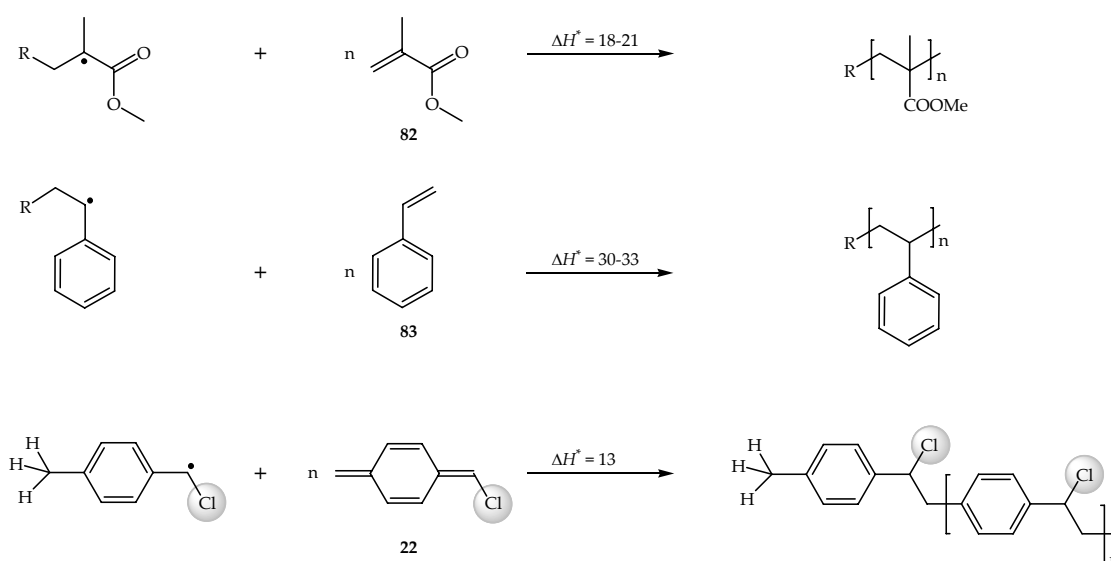


Schema 6.12 Entstehung des TBB-Defekts durch eine Kombination von Kopf-Kopf- (KK), Schwanz-Schwanz- (SS) und Kopf-Schwanz-Additionen (KS) von *p*-Chinodimethan **22** – dieses ist zur besseren Übersicht weggelassen – an die wachsende Polymerkette.

Da sich TBB-Defekte angeblich reduzierend auf die Lebensdauer von OLEDs auswirken sollen^[46,47], ist das Bestreben, defektfreie PPVs zu synthetisieren, entsprechend groß. Allerdings gab es bisher keine systematischen Untersuchungen zu diesem Problem. Das »Design« der Monomere erfolgte eher empirisch. Aus der vorangegangenen Diskussion wird deutlich, dass der Energieunterschied in den Aktivierungsenergien für die Kopf-Schwanz- und Kopf-Kopf-Addition des *p*-Chinodimethans an das aktive Kettenende offensichtlich von entscheidender Bedeutung dafür ist, ob während der GILCH-Polymerisation mehr oder weniger TBB-Defekte entstehen. Die DFT-Analyse könnte in diesem Fall einen wertvollen Beitrag zu der Frage leisten, wie ein GILCH-Monomer strukturell beschaffen sein sollte – z. B. die Art der Seitenketten: Alkyl, Alkoxy, symmetrisch oder unsymmetrisch – um den regulären Polymerisationsmode zu favorisieren. Allerdings müssten die Berechnungen hierfür auf sterisch anspruchsvolle Substituenten – z. B. Phenylgruppen – erweitert werden, was jedoch derzeit noch ein Rechenproblem in Bezug auf den damit verbundenen Zeitaufwand darstellt.

6.6.6 Vergleich der GILCH-Polymerisation mit der klassischen radikalischen Polymerisation von Vinylmonomeren

Um einen Eindruck davon zu bekommen, wie schnell die GILCH-Reaktion im Vergleich zu der Polymerisation von klassischen Vinylmonomeren ist, soll diese abschließend mit der klassischen Polymerisation in Bezug auf die Aktivierungsenthalpie der Monomeraddition an das aktive Kettenende verglichen werden. Hierzu wurden zwei Monomere ausgewählt: Eines mit einer für eine radikalische Polymerisation typischerweise niedrigen und eines mit einer hohen Barriere für die Monomeraddition an das radikalische Kettenende. Die entsprechend gewählten Monomere sind mit den dazugehörigen Aktivierungsenergien in Schema 6.13 zu sehen.



Schema 6.13 Vergleich der Polymerisation von Methylacrylsäuremethylester MMA^[70,71] (**82**) – niedrige Barriere – und Styrol^[71,72] (**83**) – hohe Barriere – mit der GILCH-Polymerisation. Energien in kJ·mol⁻¹. R entspricht einem Initiatorradikal.

Aus Schema 6.13 wird klar, dass es sich bei der GILCH-Polymerisation um eine sehr schnelle Reaktion handelt, die sogar schneller als die klassische Polymerisation von MMA (**82**) abläuft. Dieses Ergebnis liegt im relativen Energiegehalt der beiden Monomere – *p*-Chinodimethan **22** und MMA (**82**) – zueinander begründet: Beim *p*-Chinodimethan **22** handelt es sich um ein energiereiches Molekül, das einen Teil der Energie zur Ausbildung des Übergangszustandes bereits – in Form der Option, einen aromatischen Zustand zurückzubilden – mitbringt, wodurch im Vergleich zur Polymerisation von MMA (**82**) bzw. Styrol (**83**) eine noch niedrigere Barriere resultiert.

6.7 Vergleich der thermischen mit der Photopolymerisation von α -Brom-EHO-*p*-chinodimethan (48) bei tiefen Temperaturen.

In Kapitel 6.6.3 konnte gezeigt werden, dass das radikalische Dimer 67 durch die Dimerisierung des *p*-Chinodimethans 22 – dieses hat einen Singulett-Grundzustand – mit sich selbst gebildet wird. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass das in der Literatur postulierte monomere Diradikal 72 – dieses liegt im Triplett-Grundzustand vor – für die thermische GILCH-Polymerisation keine Rolle spielen kann. In diesem Zusammenhang stellt sich die Frage, ob das *p*-Chinodimethan 22 – erstens – ebenfalls photochemisch polymerisiert werden kann und – zweitens – ob unter diesen Bedingungen Triplett-Diradikale 72 involviert sind. Die Frage ist also konkret, ob es möglich ist, das *p*-Chinodimethan 22 photochemisch in das postulierte Diradikal 72 zu überführen und von diesem ausgehend dann eine Polymerisation zu starten. Um diese Fragen zu klären, wurden zwei Tieftemperatur-UV-Experimente durchgeführt und miteinander verglichen. In dem ersten wurde das α -Brom-EHO-*p*-chinodimethan (48) bei -80 °C generiert und durch Auftauen thermisch polymerisiert. Bei dem zweiten sollte das *p*-Chinodimethan 48 – im Unterschied zum ersten Experiment – durch Bestrahlung des Ansatzes mit einer Mitteldruck-Quecksilberlampe bei konstant tiefer Temperatur polymerisiert werden. Um den Fortschritt der Polymerisation zu verfolgen, wurde für diese Studie eine Tauchsonde mit einem Lichtweg von 2 mm verwendet. Diese verfügt über einen Normschliff und kann dadurch in jeden beliebigen Kolben oder Reaktor eingesetzt werden. Sie ist weiterhin über zwei Lichtleiterkabel mit dem Detektor verbunden, der aus einem Dioden-Array besteht. Hierdurch kann ein Wellenlängenbereich von 200 – 1.000 nm mit nur einer Messung innerhalb von 0.1-0.5 Sekunden mit hoher Empfindlichkeit abgetastet werden.

Für beide Experimente wurde das Monomer 36 zunächst bei -80 °C – analog dem NMR-Experiment – in einem Kolben durch Zugabe der Base quantitativ in das α -Brom-EHO-*p*-chinodimethan (48) überführt. Um das Fortschreiten der Chinodimethanbildung zu verfolgen, wurde alle 5 Minuten ein UV-Vis-Spektrum aufgenommen und mit dem vorherigen verglichen, bis keine spektrale Änderung mehr detektiert werden konnte. Für das erste Experiment wurde anschließend die Temperatur langsam erhöht und jeweils nach 10 °C ein Spektrum aufgenommen. Die entsprechende Spektrenschar ist in Abbildung 6.27 gezeigt. In dieser ist die erste spektrale Änderung zwischen -70 und -60 °C in einem Wellenlängenbereich von 375 bis 425 nm erkennbar, was gleichbedeutend mit dem Start der Polymerisation ist. Parallel konnte hierbei beobachtet werden, dass sich die anfangs noch farblose Lösung nach hellorange verfärbt hatte. Weiterhin ist ersichtlich, dass das anschließende Wachstum der Polymerketten und die hierzu gleichzeitig ablaufende Zweiteliminierung dazu führen, dass sich kontinuierlich die Konjugationslänge des Polymers erhöht, was im Spektrum durch eine bathochrome Verschiebung zu erkennen ist. Ab dem Erreichen der effektiven Konjugationslänge tritt schließlich keine weitere Wellenlängenverschiebung mehr auf. Dies ist bei etwa $\lambda_{\text{max}} = 580 \text{ nm}$ der Fall.

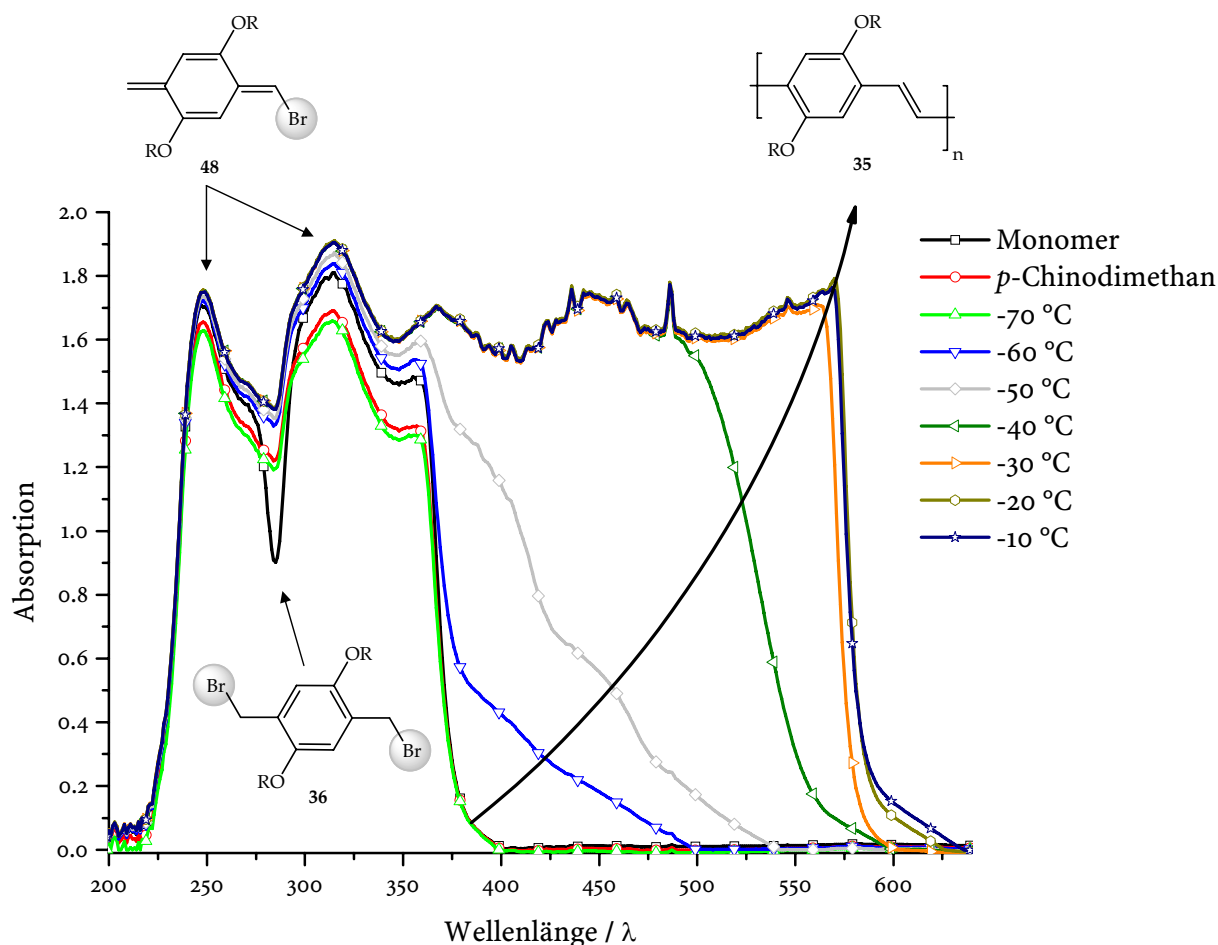


Abb. 6.27 UV-Vis-spektroskopisch verfolgtes Auftauexperiment zur thermischen Polymerisation des *p*-Chinodimethans **48** zum PPV **35**. Die Spektren wurden *in-situ* in der Reaktionslösung bei verschiedenen Temperaturen zwischen -80 und -10 °C in THF aufgenommen. Der gebogene Pfeil zeigt grob den Verlauf der langwelligsten Absorptionskante bei Fortschritt der Polymerisation an.

Für das zweite Experiment wurde der Ansatz, nachdem das α -Brom-EHO-*p*-chinodimethan (**48**) in THF bei -80 °C quantitativ generiert war, auf -100 °C abgekühlt. Dies war notwendig, um eine Mischung aus thermischer und photochemischer Polymerisation zuverlässig zu vermeiden. Im Anschluss wurde der Reaktionskolben für 5 Minuten bestrahlt. Danach erfolgte die Messung des erstens UV-Spektrums – siehe Abbildung 6.28. Hierbei war auffällig, dass offensichtlich bereits nach einer Bestrahlungsdauer von 5 Minuten Polymer im Ansatz vorhanden war. Dies war ebenfalls visuell anhand der hellorangenen Fluoreszenz der Lösung erkennbar. Anschließend wurde eine Bestrahlungspause von 25 Minuten eingelegt und erneut ein Spektrum gemessen. Durch den Vergleich dieser beiden Spektren – diese sind praktisch identisch – war ersichtlich, dass die Polymerisation des α -Brom-EHO-*p*-chinodimethans (**48**) bei -100 °C offensichtlich nur lichtinduziert stattfinden kann. Die weitere Bestrahlung erfolgte in Intervallen von 5 bis 15 Minuten, bis

keine nennenswerte Änderung in der Absorption mehr zu verzeichnen war – insgesamt 75 Minuten.

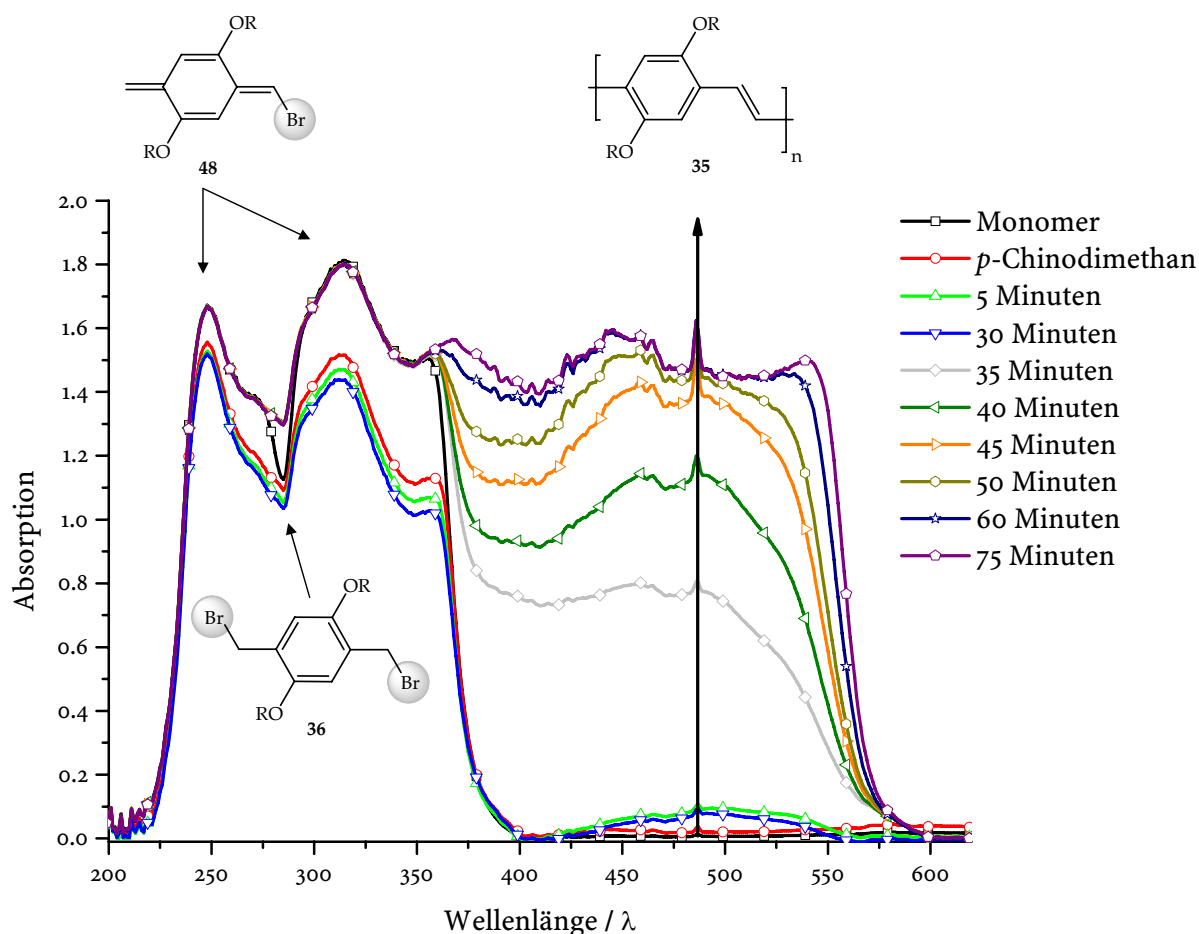


Abb. 6.28 UV-Vis-spektroskopisch verfolgte Photopolymerisation des α -Brom-EHO-*p*-chinodimethans (48) bei $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ in THF. Die Spektren wurden *in-situ* in der Reaktionslösung aufgenommen und entsprechen verschiedenen Bestrahlungszeiten. Der Pfeil zeigt den Fortschritt der Polymerisation an.

Der wesentliche Unterschied zu der thermischen Polymerisation – siehe Abbildung 6.27 – liegt darin, dass man für den Fall der Photopolymerisation keine bathochrome Verschiebung der Spektren erhält, was gleichbedeutend mit einer kontinuierlichen Erhöhung der Konjugationslänge wäre, sondern ein sukzessives Anwachsen der bereits über den vollen Wellenlängenbereich ausgedehnten Absorptionsbande zwischen 375 und 580 nm. Dieses Ergebnis kann folgendermaßen interpretiert werden: Die Polymerisation wird durch das Bestrahlen mit Licht gestartet, wobei sich über den Bestrahlungszeitraum hinweg Polymerketten bilden, die länger als die effektive Konjugationslänge sind. Wird die Lichtquelle anschließend abgeschaltet, stoppt die Polymerisation – eventuell durch Quenchprozesse des in Spuren vorhandenen Sauerstoffs. Ein erneutes Bestrahlen führt nun dazu, dass wieder neue Radikale gebildet werden, was zum Start erneuten Kettenwachstums und – bedingt durch die steigende Konzentration an PPV 35 – zum weiteren Anwachsen der

Absorptionsbande zwischen 375 und 580 nm führt. Sollte die hier gebotene Interpretation der experimentellen Befunde tatsächlich korrekt sein, so würde man dies weiter erwarten, dass man für das Photopolymerisat ein mittleres Molekulargewicht erhält, das sich signifikant von dem der thermischen Polymerisation unterscheidet – und vermutlich niedriger sein sollte.

Zur entsprechend erforderlichen Bestimmung des Molekulargewichts der in den beiden Parallelstudien erhaltenen Polymere war es für das letztere Experiment notwendig zu verhindern, dass bei der Aufarbeitung noch im Ansatz vorhandenes *p*-Chinodimethan **48** thermisch induziert polymerisieren kann. Dementsprechend wurde nach Beendigung des Experiments noch bei -100 °C 1 Äquivalent TEMPO (**57**) zu dem Reaktionsansatz gegeben, um alle sich während des Auftauens eventuell bildenden Radikale quantitativ abzufangen. Anschließend wurden die Ansätze aufgearbeitet und die Polymere durch Fällern in Methanol isoliert. In Abbildung 6.29 sind die Molekulargewichtsverteilungskurven des thermisch und photochemisch polymerisierten PPV **35** gezeigt.

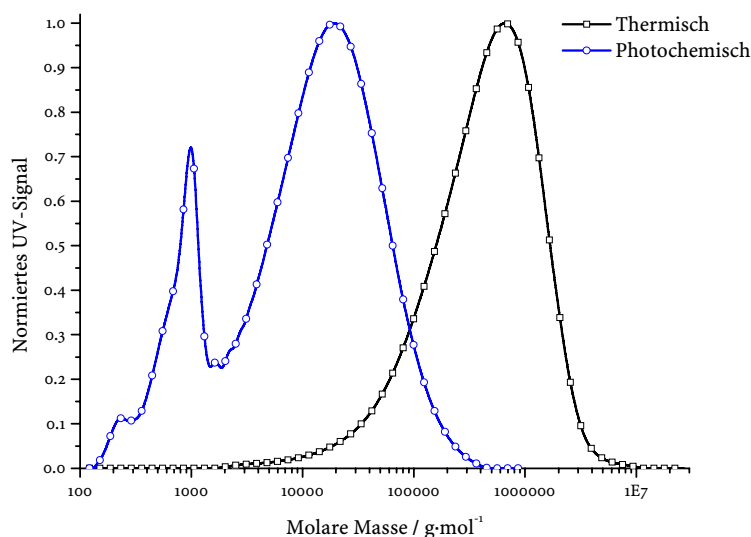


Abb. 6.29 Molekulargewichtsverteilungen der PPVs, die durch thermische bzw. Photopolymerisation des α -Brom-EHO-*p*-chinodimethans (**48**) erhalten wurden.

Aus der GPC-Analyse ist – erstens – ersichtlich, dass die Molmassenverteilung für die Photopolymerisation etwas breiter als für die thermische Polymerisation ist und – zweitens –, dass das Photopolymerisat zum einen insgesamt deutlich niedermolekularer ist und zusätzlich einen beträchtlichen sehr niedermolekularen Anteil um $1.000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ aufweist. Viel wichtiger als letzteres ist jedoch die Tatsache, dass die wahrscheinlichste Kette – Maximum der Verteilung – für den Fall der thermischen Polymerisation etwa um den Faktor 70 länger ist, was die im vorherigen Abschnitt gemachte Annahme unterstützt, dass durch die Bestrahlung mit Licht wesentlich mehr und damit kürzere Polymerketten gebildet werden. Im niedermolekularen Bereich lässt sich außerdem deutlich erkennen, dass zwischen 1000 und $700 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ mehrere Verbindungen übereinander liegen, die sehr

wahrscheinlich zu den Abfangprodukten **61**, **62** und **63** gehören – siehe Abbildung 6.20. Diese sind jedoch nicht aufgelöst, da die Messung auf einem Säulensatz für hochmolekulare Polymere durchgeführt wurde: Dieser ist im niedermolekularen Molmassenbereich nicht genau genug, um zwischen den drei genannten Abfangprodukten differenzieren zu können. Unterhalb von $1.000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ist weiterhin deutlich die Bildung des Abfangprodukts aus der Reaktion mit TEMPO (**57**) und der Rest an nicht umgesetztem TEMPO – zwischen 100 und $200 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ – zu sehen.

Durch einen Vergleich der ^1H -NMR-Spektren der beiden Polymere, deren Molekulargewichtsverteilungen in Abbildung 6.29 gezeigt sind, kann einerseits die Bildung der Abfangprodukte anhand der entstandenen Aldehyde direkt bestätigt werden. Auf der anderen Seite lässt sich durch die NMR-Analyse eine Aussage über die Menge der im PPV **35** vorhandenen TBB-Defekte treffen. Die entsprechenden Spektren sind in Abbildung 6.30 gezeigt. Für den Fall der thermischen Aktivierung entstehen erwartungsgemäß keine Aldehyd-Endgruppen im Gegensatz zu der Photopolymerisation – siehe grüner Bereich. Bei genauer Betrachtung des Aliphaten- bzw. Aromatenbereichs fällt auf, dass die zum TBB-Defekt gehörenden Signale – blaue Bereiche – für das durch Photopolymerisation synthetisierte PPV **35** deutlich größer sind als für das durch thermische Polymerisation gebildete PPV **35**.

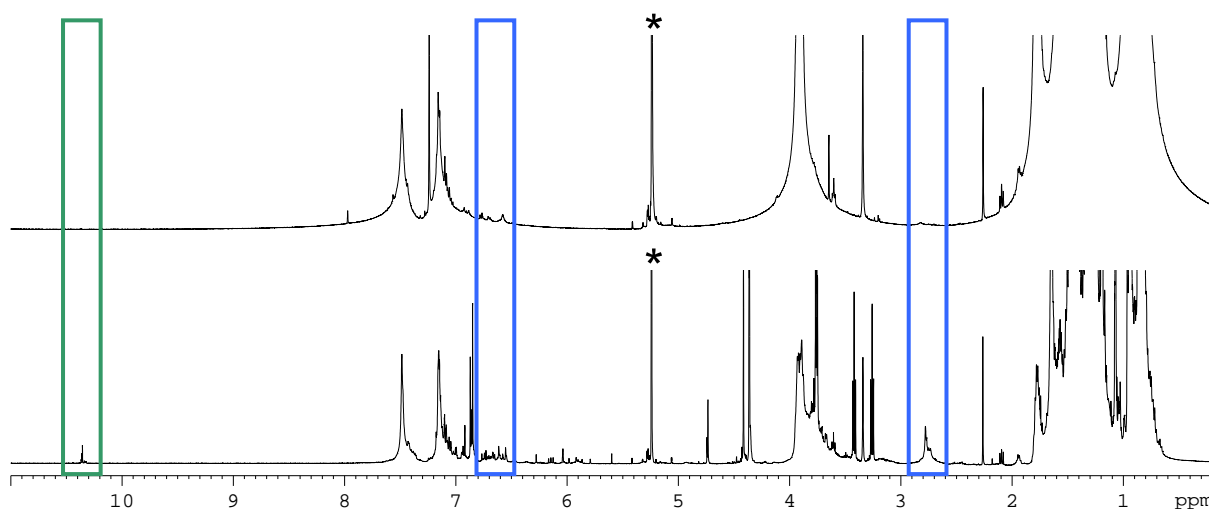
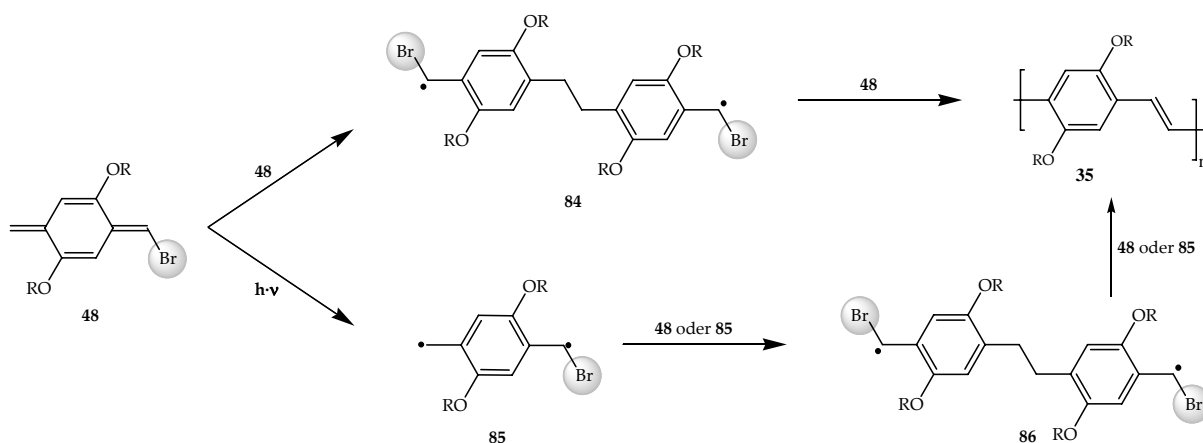


Abb. 6.30 Vergleich der ^1H -NMR-Spektren des PPVs **35**, das durch thermische – oben – bzw. durch Photopolymerisation – unten – des *p*-Chinodimethans **48**, synthetisiert wurde. Lösungsmittel: CD_2Cl_2 (*).

Durch Integration der entsprechenden Signale – siehe Kapitel 5 – lässt sich der TBB-Gehalt für das Photopolymerisat auf 16 % abschätzen. Dies sind in etwa dreimal so viele Defekte, wie das nach dem in dieser Arbeit vorgestellten Standardverfahren polymerisierte PPV **35** enthält. Dieses weist im Durchschnitt 4-5 % TBB-Defekte auf. Allerdings muss an dieser Stelle darauf hingewiesen werden, dass in den farblich markierten Bereichen weitere Signale

zu sehen sind, die jedoch lediglich anhand des ^1H -NMR-Spektrums nicht zugeordnet werden können.

Alle Befunde zusammengenommen – das deutlich reduzierte Molekulargewicht und der signifikant erhöhte Anteil an der TBB-Defektstruktur im Photopolymerisat – lassen darauf schließen, dass die Initiierung des Kettenwachstums bei der Photopolymerisation nach einem anderen Mechanismus abläuft als bei der thermischen Polymerisation: Die thermische Polymerisation von **48** wird durch eine Schwanz-Schwanz-Kupplung mit sich selbst zum radikalischen Dimer **84** eingeleitet. Die sukzessive Addition von α -Brom-EHO-*p*-chinodimethan (**48**) führt hierbei in Kombination mit der Zweiteliminierung zum PPV **35**. Im Falle der Photopolymerisation ist denkbar, dass durch die Bestrahlung des *p*-Chinodimethans **48** dieses photochemisch von dem Singulett-Grundzustand in den Triplett-Zustand überführt wird, der dem in Kapitel 6.6.2 diskutierten Diradikal **70** bzw. dem in Schema 6.14 gezeigten Diradikal **85** entspricht – hierfür sind $125\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ notwendig.



Schema 6.14 Vergleich zwischen der thermischen – oben – und der Photopolymerisation von **48** – unten.

Das Diradikal **85** kann anschließend entweder nach den in Kapiteln 6.6.3 erläuterten Selektivitätsregeln mit einem weiteren Diradikal **85** in einer Radikalrekombination oder durch Addition von einem *p*-Chinodimethan **48** in das radikalische Dimer **86** überführt werden. Welcher Reaktionspfad vorliegt – möglicherweise auch gemischt – kann anhand der experimentellen Daten nicht verifiziert werden. Dass das radikalische Dimer **86** de facto gebildet wird und anschließend die Polymerisation initiiert, ist jedoch auf der anderen Seite höchst wahrscheinlich. Dieser Schluss folgt direkt anhand des Signals aus dem ^1H -NMR-Spektrum bei $\delta = 2.75\text{ ppm}$ für die Ethyl-Einheit – zwischen den beiden Aromaten in **86** – in Abbildung 6.30. Für die sich anschließende Polymerisation besteht neben der Chinodimethanaddition an das aktive Kettenende ebenfalls die Möglichkeit der Radikalrekombination mit den Diradikal **85**. Sollte dies tatsächlich der Fall sein, so würde man aufgrund der niedrigeren Barriere für Radikal-Radikal-Reaktionen im Vergleich zu der Addition des *p*-Chinodimethans an das aktive Kettenende einen Selektivitätsverlust erwarten, der neben dem TBB-Defekt ebenfalls zu der vermehrten Bildung von nicht

korrelierten Defekten im PPV **35** führen sollte. In der Tat sind in Abbildung 6.30 Signale vorhanden, die von diesen Defekten herrühren könnten. Um diesen Punkt zu klären, wäre es notwendig, eine detaillierte NMR-Analyse durchzuführen, um neben den bekannten Signalen des TTB-Defekts ebenfalls alle anderen Signale zuordnen zu können.

Abgesehen von der bisherigen Diskussion darüber, welche radikalische Spezies die Polymerisation tatsächlich startet, lässt sich aus dem signifikant niedrigeren Molekulargewicht schließen, dass während der Photopolymerisation deutlich mehr Radikal als bei der thermischen gebildet werden.

6.8 Die Gelbildung während der GILCH-Polymerisation

Für die Polymerisation nach GILCH sind in der Literatur bereits diverse Reaktionsbedingungen – z. B. Lösungsmittel, Monomerkonzentration und Temperatur – beschrieben^[59]. Vielfach wurden die Reaktionsbedingungen dabei vor dem Hintergrund optimiert, das Vergelen des Ansatzes zu verhindern: Die Gelbildung ist ein großes Problem der GILCH-Polymerisation und bis heute nicht vollständig verstanden. Das Vergelen des Ansatzes tritt, je nach Reaktionsbedingungen, innerhalb der ersten Sekunden bis Minuten nach der Initiierung der Polymerisation durch Zugabe der Base auf. Die Viskosität der Polymerlösung steigt hierbei zunächst schnell an, bis der Ansatz nicht mehr gerührt werden kann, und danach bildet sich ein hochgequollener, auch durch starkes Verdünnen nicht mehr fließfähig zu erhaltener Gelkörper aus.

Beim Durchführen der vielen eigenen GILCH-Polymerisationen ließen sich experimentell für THF als Lösungsmittel folgende Trends feststellen:

- » Die Gelbildung ist besonders stark von der Konzentration des Monomers abhängig – eine Verringerung der Monomerkonzentration verzögert das Auftreten der Gelierung bzw. verhindert diese ab einer Monomerkonzentration von unter $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ vollständig.
- » Es besteht weiterhin eine gewisse Temperaturabhängigkeit: Je höher die Reaktionstemperatur gewählt wird, umso schneller beginnt das Vergelen bei identischer Monomerkonzentration.
- » Die Art und Weise, wie der Ansatz gerührt wird, ist ebenfalls entscheidend für das Auftreten der Gelierung: Magnetische Rührfische haben sich als uneffektiv, KPG-Rührer hingegen als effektiv zur Vermeidung einer Gelierung erwiesen.
- » Durch eine langsame Basenzugabe – über Minuten – lässt sich die Gelbildung verzögern bzw. bei niedriger Monomerkonzentration sogar verhindern.
- » Hat sich ein Gel gebildet, lässt sich dieses entweder durch Refluxieren des Ansatzes oder langes Rühren bei Raumtemperatur – mehrere Tage – wieder nahezu quantitativ auflösen.

Der Mechanismus der Gelbildung könnte prinzipiell chemischer wie auch physikalischer Natur sein. Die experimentellen Ergebnisse sprechen jedoch eher für einen physikalischen Vorgang, da die Gelbildung auch unter vergleichsweise milden Bedingungen reversibel ist. Eine in sich schlüssige Erklärung liefert die Literatur hierfür jedoch nicht. Um daher die

Gelbildung erstmals näher zu charakterisieren, wurde in einem ersten Schritt die Frage adressiert, wie sich das Molekulargewicht der Polymerketten innerhalb der ersten Minuten der GILCH-Reaktion entwickelt. Hierzu wurden während einer GILCH-Polymerisation unter Standardbedingungen in definierten Zeitabständen Proben entnommen und mit der Gelpermeationschromatographie untersucht. Ein repräsentatives Ergebnis ist in Abbildung 6.31 zu sehen.

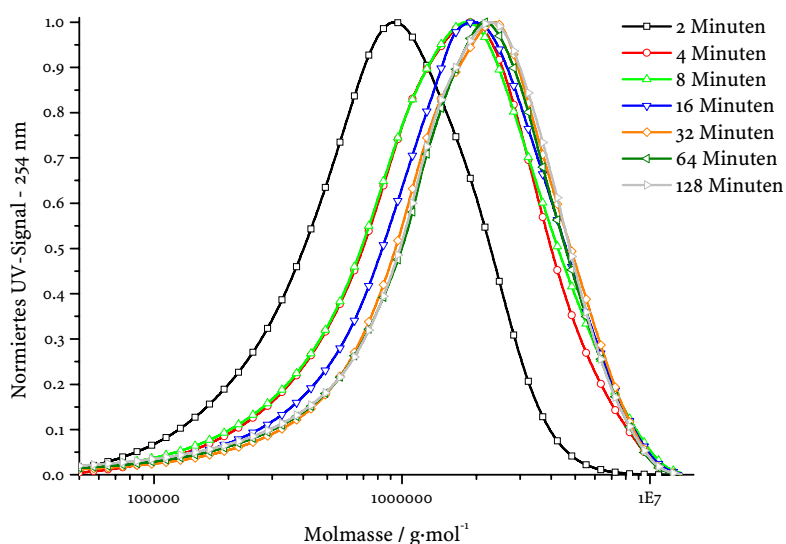


Abb. 6.31 Molmassen-Verteilungskurven für PPV-Proben, die dem Reaktionsansatz zwischen 2 und 128 Minuten nach der Basenzugabe entnommen wurden.

In Abbildung 6.31 lässt sich deutlich erkennen, dass die Polymerketten sehr schnell wachsen. Bereits nach 2 Minuten liegt das Maximum der Molmassenverteilung bei $0.9 \cdot 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Innerhalb der nächsten 2 Minuten wächst das Molekulargewicht dann auf $1.5 \cdot 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ an und bleibt dann ab 32 Minuten – $2.2 \cdot 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ – über die restliche Zeit des Experiments hinweg konstant. Diese Erkenntnis mündete in die folgende Modellvorstellung: Ganz zu Beginn der Polymerisation liegen noch hauptsächlich vergleichsweise kurze Ketten in geringer Konzentration vor, die sich, wie in Abbildung 6.32 –I– gezeigt, noch relativ frei bewegen können. Die Viskosität ist in diesem Stadium gering, eine reguläre Polymerlösung unterhalb der kritischen Konzentration c_{krit} liegt vor. Mit fortschreitender Polymerisation werden die Ketten – erstens – immer länger, und – zweitens – steigt die Konzentration der längeren Ketten immer weiter an – II. Irgendwann wird die kritische Konzentration c_{krit} überschritten, was zur Folge hat, dass sich immer mehr ineinander verschlaufte Polymerknäuele bilden. Diese können sich zwar prinzipiell auch wieder entwirren, aber dadurch, dass die Polymerketten sehr schnell wachsen und die Kettendynamik hierzu vergleichsweise gering ist, ist das Entwirren der Polymerknäuele auf dieser Zeitskala zu langsam, um erfolgreich zu konkurrieren. Im Zuge dieses Prozesses steigt die Viskosität immer stärker an. Es kommt dann noch hinzu, dass die Steifigkeit und

Stäbchengestalt des Polymerrückgrads nach der Zweiteliminierung zum PPV deutlich zunimmt. Das führt dazu, dass sich die Polymerknäuele zusätzlich aufweiten wollen und zusätzlich an Dynamik verlieren.

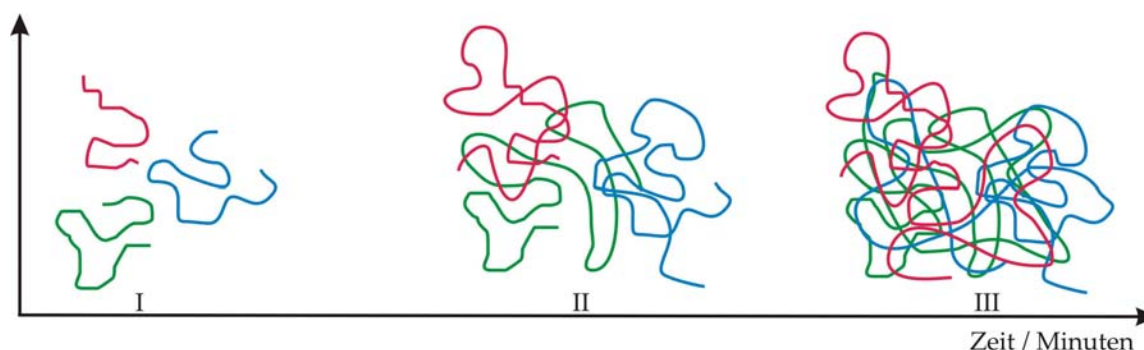


Abb. 6.32 Modell der physikalischen Vergelung am Beispiel von drei Polymerketten. Details im Text.

Ab einer bestimmten Kettenlänge und Polymerkonzentration bewirken somit alle Effekte zusammengenommen, dass die Polymerketten so stark ineinander verhakt sind, dass sich die Polymerknäuele wie ein einziges »sehr großes Molekül« (Entanglement-Netzwerk) verhalten, was makroskopisch als Gelbildung wahrgenommen wird – III. Wird der Ansatz dann jedoch über einen längeren Zeitraum intensiv gerührt, so können sich die Polymerknäuele teilweise entwirren – das makroskopische Gel löst sich wieder auf. Der Prozess der Gelbildung hängt somit entscheidend von der Konzentration der Polymerketten im Reaktionsansatz ab. Daher ist nun auch verständlich, warum bei einer höheren Monomerkonzentration bzw. einer erhöhten Reaktionstemperatur – siehe experimentelle Trends weiter oben – die Gelbildung schneller einsetzt bzw. durch eine langsame Basenzugabe verzögert wird oder durch eine verringerte Monomerkonzentration sogar ausbleibt. Das Rühren mit einem KPG-Rührer wirkt sich in diesem Zusammenhang – durch das Einbringen von mechanischer Energie – weiterhin positiv auf das Disentanglement der Polymerknäuele aus.

In diesem Kapitel konnte ein Modell entwickelt werden, dass das Vergelen während der GILCH-Polymerisation als eine Konsequenz des sehr schnellen Kettenwachstums in Kombination mit dem hohen Molekulargewicht der resultierenden Polymerketten und des der Kettenbildung unmittelbar folgenden Versteifungsprozesses durch die Zweiteliminierung beschreibt. Die Gelierung des Ansatzes kann jedoch auch, wie durch HSIEH^[73,74] herausgefunden wurde, durch die Zugabe von z. B. 4-*tert.*-Butylbenzylchlorid (87) unterbunden werden, wobei parallel eine Reduzierung der mittleren Molmasse festgestellt worden sein soll. Dieser Befund steht jedoch nicht unmittelbar im Einklang mit dem eben diskutierten Erklärungsmodell für die Gelierung. Daher wurde auch im Zuge dieser Arbeit versucht, Benzylhalogenid-Derivate als »Molmassenregler« in der GILCH-

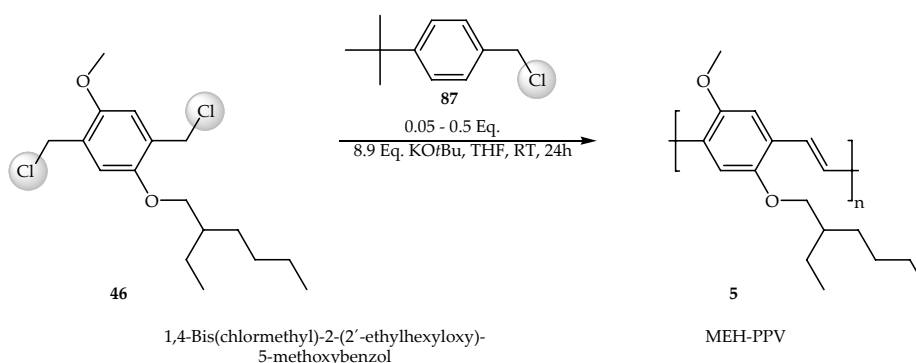
Polymerisation einzusetzen. Die entsprechend nach Literaturrezeptur vorgenommenen Experimente führten jedoch zu einer breiten Streuung der Ergebnisse ohne eine erkennbare Systematik. Daher wurde im Rahmen dieser Arbeit versucht, den Einfluss der in der Literatur als »Molmassenregler« beschriebenen Verbindungen in Bezug auf das Verhindern der Gelierung und die Regulierung der Molmasse grundlegend zu verstehen. Die Ergebnisse aus dieser Studie sind im nächsten Kapitel beschrieben.

Kapitel 7

Der Einfluss von Additiven auf die GILCH-Polymerisation

7.1 Literaturübersicht bis zum Beginn dieser Arbeit

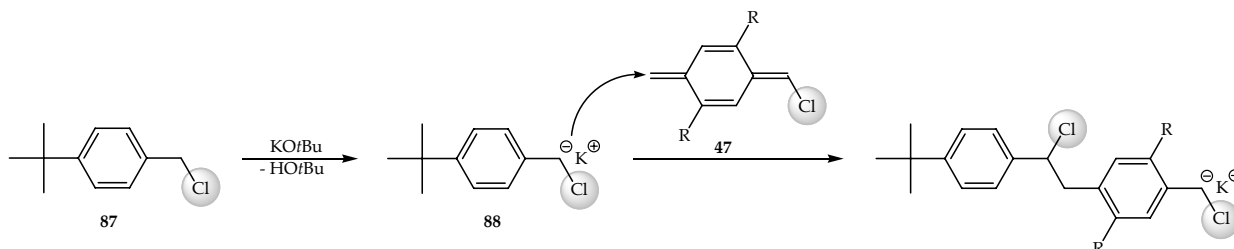
Die Diskussion darüber, auf welche Weise das Molekulargewicht der entstehenden PPVs während der GILCH-Polymerisation geregelt werden kann, und wie sich im Kontext solcher Maßnahmen auch die Gelierung verhindern lässt, wurde hauptsächlich von HSIEH *et al.*^[73,74], FERRARIS *et al.*^[75], YIN^[76] und VANDERZANDE *et al.*^[59] geführt. Der Impuls für diese Bemühungen kann hauptsächlich darauf zurückgeführt werden, dass während der GILCH-Polymerisation – wie bereits skizziert – oft der gesamte Reaktionsansatz vergelt. HSIEH hatte als erster den Einfluss von typischen Molmassenreglern, wie sie z. B. in der radikalischen oder anionischen Polymerisation zum Einsatz kommen, auf die GILCH-Polymerisation untersucht. Er stellte fest, dass die Zugabe von z. B. monofunktionellen Benzylhalogeniden gleichzeitig die Molmasse der PPVs wie auch deren Ausbeute senkt, aber gleichzeitig eine Gelierung des Ansatzes effektiv verhindert.



Schema 7.1 Übersicht über die von HSIEH gewählten Reaktionsbedingungen für die PPV-Synthese unter Verwendung von 4-tert.-Butylbenzylchlorid (**87**) als Molmassenregler.

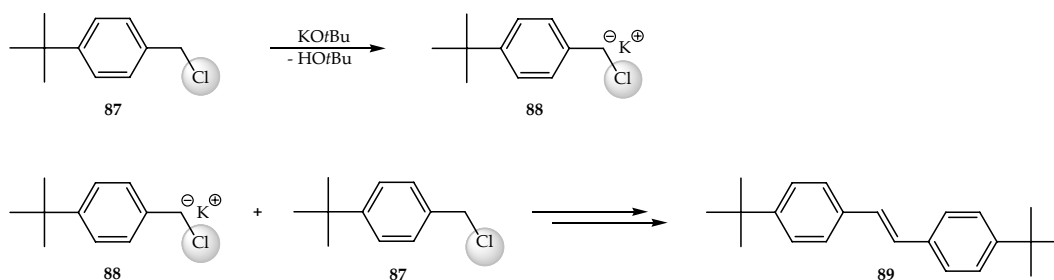
Warum die Benzylhalogenide den Effekt des Vergelens verhindern, konnte HSIEH allerdings nicht abschließend erklären. Die Tatsache allerdings, dass das Molekulargewicht der PPVs in seinen Experimenten mit steigender Reglermenge systematisch fiel, führte ihn

zu der Annahme, das es sich bei der GILCH-Polymerisation um ein anionisches Kettenwachstum handeln müsse, in dem in Benzylstellung deprotonierte monofunktionelle Benzylhalogenide **88** – wie in Schema 7.2 gezeigt – als zusätzliche anionische Kettenstarter wirken.



Schema 7.2 Modell des anionischen Kettenstarts nach HsIEH.

Zur Festigung seiner Hypothese zitierte er die Originalarbeit von GILCH^[39], der durch Umsetzung von 4-*tert.*-Butylbenzylchlorid (**87**) mit Kalium-*tert.*-butanolat in DMSO das *trans*-Stilben-Derivat **89** synthetisieren konnte.



Schema 7.3 Synthese von *trans*-Stilben nach GILCH in DMSO als Lösungsmittel.

Allerdings ist dieser Vergleich streng genommen nicht zulässig, da HsIEH alle seine Experimente nicht in DMSO, sondern in THF durchgeführt hatte. Für einen aussagekräftigen Vergleich wäre es jedoch in Anbetracht der bekanntermaßen erheblichen Solvenseffekte bei ionischen Reaktionen notwendig gewesen, das Experiment von GILCH ebenfalls in THF zu wiederholen, um Fehlinterpretationen zu vermeiden. Das wurde jedoch von HsIEH nicht berücksichtigt.

FERRARIS andererseits führte seinen Befund, dass die Molmasse der PPVs in Gegenwart von 4-*tert.*-Butylbenzylchlorid (**87**) nicht so gezielt wie erwartet eingestellt werden konnte, darauf zurück, dass sich die Kondensation von zwei Benzylhalogeniden zum Stilben limitierend auf den anionischen Kettenstart auswirkt^[75]. Um dieses Problem zu umgehen, verwendete er 4-Methoxyphenol (**90**) als Regler, welches sich durch Kalium-*tert.*-butanolat nahezu vollständig in das Phenolat-Anion überführen lässt. In diesen Experimenten zeigte sich, dass das verwendete 4-Methoxyphenol (**90**) zu einer signifikanten Reduzierung der Ausbeute an PPV führt, und dass die Konzentration des Phenols **90** umgekehrt proportional zum Molekulargewicht des resultierenden Polymers war. Die Polydispersität, weiterer potentieller Indikator für einen ionischen Kettenwachstums-

prozess, lag hierbei im Bereich von 1.04 bis 1.52. Dies war im Vergleich zu den Experimenten von HSIEH – hier lagen die Werte zwischen 5 und 11.4 – sehr viel besser mit dem Modell eines anionischen Mechanismus vereinbar. Dementsprechend unterstützten die Experimente von FERRARIS den von HSIEH postulierten Vorschlag, dass es sich bei der GILCH-Polymerisation grundsätzlich um einen anionischen Kettenwachstumsmechanismus handelt. Allerdings wurde bei den Experimenten sowohl von HSIEH als auch von FERRARIS beispielsweise vernachlässigt, dass bereits von Anfang an ein Überschuss an Anionen – in Form von Kalium-*tert.*-butanolat – in Bezug auf das Monomer im Ansatz vorhanden ist. Durch die Zugabe von 4-Methoxyphenol (**90**) liegen zusätzlich Phenolat-Anionen im Reaktionsmedium vor. Da für dasselbe nucleophile Zentrum – in diesem Fall Sauerstoff – die Nucleophilie in guter Näherung proportional zur Basizität ist, kann davon ausgegangen werden, dass das Phenolat-Anion ein schlechteres Nucleophil⁵⁾ als das *tert.*-Butanolat-Anion ist. Sollte das *tert.*-Butanolat-Anion, wie in Schema 3.3 gezeigt, tatsächlich eine Polymerkette anionisch starten können, so stellt sich die Frage, warum dieser Prozess mit dem weniger nucleophilen Phenolat-Anion signifikant besser ablaufen sollte. Da auf der anderen Seite jedoch bekannt ist, dass Phenol-Derivate als Stabilisatoren für Monomere verwendet werden, die radikalisch polymerisiert werden können, ist viel wahrscheinlicher, dass das Phenol-Derivat **90** durch einen H-Transfer die radikalische Polymerisation inhibiert hat und der beobachtete Effekt somit eher ein Indiz für einen radikalischen Kettenwachstumsmechanismus und nicht für einen anionischen darstellt.

Eine weitere Arbeit, die ebenfalls das anionische Kettenwachstum favorisiert, wurde von YIN *et al.* publiziert. Dieser untersuchte den Einfluss von Polyethylenglykol auf die GILCH-Polymerisation und fand heraus, dass in dessen Gegenwart PPVs mit einer multimodalen Molmassenverteilung resultieren^[76]. Da bekannt ist, dass Kalium-Ionen von Polyethylenglykol komplexiert werden können, nahm er an, dass durch die Zugabe von Polyethylenglykol außer den potentiell vorhandenen Kontaktionenpaaren – zwischen den anionischen Kettenenden und den Kalium-Kationen – zusätzlich freie anionische Reaktionszentren generiert werden, die aufgrund der viel höheren Reaktivität zu einer multimodalen Molmassenverteilung führen.

Anschließend erfolgte eine sehr systematische Untersuchung von VANDERZANDE, der die Studien zu den Reglern von HSIEH und FERRARIS um einige bis dahin noch nicht untersuchte Verbindungen erweiterte^[59]. Es zeigte sich hierbei, dass die in Abbildung 7.1 gezeigten Benzylhalogenide **87** und **92** einen nur geringen Einfluss auf die Ausbeute an PPV und ebenfalls einen nur sehr marginalen auf dessen Molekulargewicht hatten. Die Verwendung der Phenol-Derivate **90**, **91** und **93** führte jedoch zu einer signifikanten Reduzierung der Ausbeute (< 20 %) und des Molekulargewichts der erhaltenen PPVs. Im Falle des Kohlenstofftetrabromids (**94**) blieb die Ausbeute an PPV dagegen bei gleichzeitig signifikanter Verringerung des Molekulargewichts unbeeinflusst. Dieser Effekt ist typisch

⁵⁾ pK_s-Wert: *tert.*-Butanol ≈ 16; Phenol ≈ 10

für ein Kettenübertragungsreagenz. Daher wurde **94** auch in der konventionellen radikalischen Polymerisation als Kettenüberträger eingesetzt.

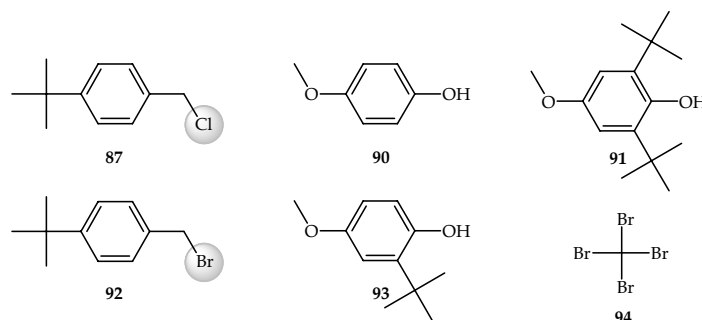


Abb. 7.1 Von VANDERZANDE als Regler verwendete Verbindungen: Benzylhalogenide **87**, **92**; Phenol-Derivate **90**, **91** und **93** und Tetrabrommethan (**94**).

Daraus ergibt sich folgendes Resümee: Bis zum Beginn dieser Arbeit war es – erstens – nicht möglich, das Molekulargewicht während der GILCH-Polymerisation aktiv und gezielt zu kontrollieren und – zweitens – war der zugrunde liegende Mechanismus, mit dem die bis dahin verwendeten Benzylhalogenide bzw. Phenol-Derivate in die GILCH-Reaktion eingreifen, nicht abschließend verstanden.

7.2 Benzylhalogenide als Additive in der GILCH-Polymerisation

Im vorherigen Abschnitt wurde berichtet, dass sich die Gelierung des Polymerisationsansatzes während der GILCH-Polymerisation durch Zugabe von *para*-substituierten Benzylhalogeniden – Chlorid und Bromid – effektiv verhindern lässt. Weiterhin hatte sich gezeigt, dass einige dieser Derivate einen Einfluss auf das Molekulargewicht^[75] bzw. die Ausbeute an Polymer haben können^[73,74]. Aus diesem Grund werden derartige Verbindungen in der Literatur auch als »Molmassenregler« bezeichnet. Dass Benzylhalogenid-Derivate den Ansatz während der Polymerisation löslich halten, gilt hierbei als anerkannte Tatsache. Der Einfluss auf die Molmasse bzw. auf die Änderung der Ausbeute an PPV wird jedoch – wie bereits erwähnt – von unterschiedlichen Autoren kontrovers diskutiert. Aufgrund der schlechten Reproduzierbarkeit der publizierten Daten und die sich daraus ergebenden Widersprüche lässt sich bisher kein allgemein gültiges Wirkungsprinzip für diese Regler ableiten. Daher ist es streng genommen auch exakter, von »Additiven« und nicht von »Reglern« zu sprechen. Um den Einfluss einiger dieser in der Literatur beschriebenen Additive auf die GILCH-Polymerisation zu klären, beschreibt dieses Kapitel eine Reihe systematischer Untersuchungen, die mit den folgenden Additiven durchgeführt wurden.

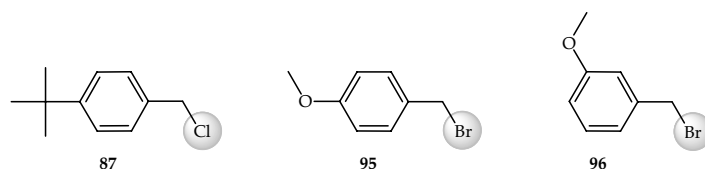
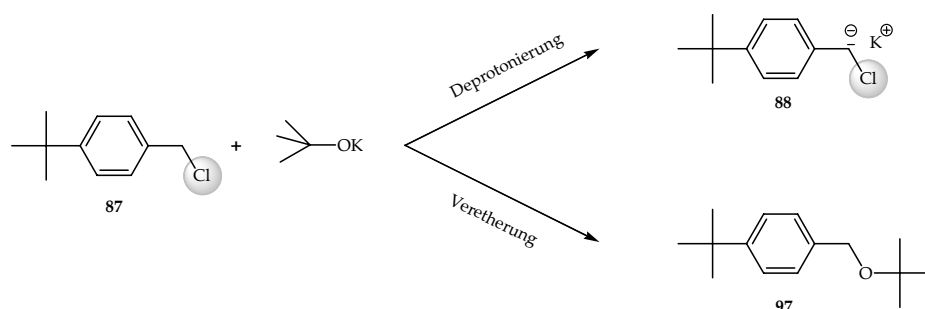


Abb. 7.2 Additive, die in dieser Arbeit als hypothetische Molmassenregler in der PPV-Synthese nach GILCH verwendet wurden: 4-*tert.*-Butyl(chlormethyl)benzol (**87**), 4-Methoxy(brommethyl)benzol (**95**) und 3-Methoxy(brommethyl)benzol (**96**).

7.2.1 4-*tert.*-Butyl(chlormethyl)benzol (**87**) als Additiv in der GILCH-Polymerisation

Als erstes wurde der Einfluss von 4-*tert.*-Butylbenzylchlorid (**87**) auf die GILCH-Polymerisation untersucht. GILCH selbst konnte zeigen, dass die Umsetzung von 4-*tert.*-Butylbenzylchlorid (**87**) mit Kalium-*tert.*-butanolat in DMSO nach dem in Schema 7.3 vorgeschlagenen Mechanismus zum *trans*-Stilben **89** führt. Diese These zum Mechanismus setzt voraus, dass es möglich ist, das 4-*tert.*-Butylbenzylchlorid (**87**) zu dem Benzylatanion **88** zu deprotonieren. Die Standard-PPV-Synthese wird in dem im Vergleich zum DMSO wesentlich unpolaren Lösungsmittel THF durchgeführt. Folglich sind die experimentellen Erkenntnisse mit dem Lösungsmittel DMSO nicht ohne weiteres auf THF übertragbar. Aus diesem Grund wurde in einem ersten Experiment 4-*tert.*-Butylbenzylchlorid (**87**) mit Kalium-*tert.*-butanolat in *abs.* THF-d₈ bei Raumtemperatur in einem NMR-Röhrchen umgesetzt und die entstehenden Produkte mit Hilfe der NMR-Spektroskopie zeitabhängig analysiert. Mit diesem Experiment sollte geklärt werden, ob sich das Additiv tatsächlich in Benzylstellung deprotonieren lässt oder ob das Benzylchlorid **87** – durch nucleophile Substitution – zum 1-(*tert.*-Butoxymethyl)-4-*tert.*-butylbenzol (**97**) verethert wird.



Schema 7.4 Mögliche Reaktionswege der Umsetzung von 4-*tert.*-Butylbenzylchlorid (**87**) mit Kalium-*tert.*-butanolat in THF.

Für das folgende Experiment musste berücksichtigt werden, dass es sich bei der Deprotonierung des 4-*tert.*-Butylbenzylchlorids (**87**) mit Kalium-*tert.*-butanolat um eine

Gleichgewichtsreaktion handelt. Liegt dieses vollständig auf der Seite des Anions **88**, so würde man im *in-situ*- ^1H -NMR-Spektrum einen Hochfeldshift des in Benzylstellung verbleibenden Protons erwarten. Stellt sich auf der anderen Seite ein Gleichgewicht zwischen **87** und **88** ein, so ist aufgrund des dynamischen Austauschs des Protons in Benzylstellung damit zu rechnen, dass dieses Signal in Abhängigkeit der Austauschgeschwindigkeit breiter wird. Möglicherweise wird es dabei so breit, dass es nicht mehr beobachtet werden kann. Allerdings hätte der Protonenaustausch ebenfalls zur Folge, dass sich die Resonanzfrequenz und somit die Lage der Absorption der benzyllischen Protonen von **87** im Spektrum ändert. Um alle diskutierten Effekte, die prinzipiell auftreten könnten zu berücksichtigen, wurde für das Experiment ein Messbereich von $\delta = 20$ bis -95 ppm gewählt. So sollte gewährleistet werden, dass jedes potentielle Signal detektiert werden kann. Das erste NMR-Spektrum, das direkt nach dem Mischen der Reaktanden gemessen wurde, ist in Abbildung 7.3 gezeigt. Aus diesem ist ersichtlich – siehe Spreizung –, dass offensichtlich kurz nach dem Start des NMR-Experiments noch keine Reaktion stattgefunden hat: In dem Messbereich zwischen $\delta = 0$ und -95 ppm – hier wird das Protonensignal für das Anion erwartet – lässt sich – erstens – kein Hinweis auf eine Deprotonierung finden und – zweitens – hat sich auch die Resonanzfrequenz der benzyllischen Protonen für das Additiv **87** nicht geändert. Dementsprechend war vielmehr zu erwarten, dass das 4-*tert.*-Butylbenzylchlorid (**87**) von Kalium-*tert.*-butanolat sukzessive in das 1-(*tert.*-Butoxymethyl)-4-*tert.*-butylbenzol (**97**) überführt wird – siehe Abbildung 7.4.

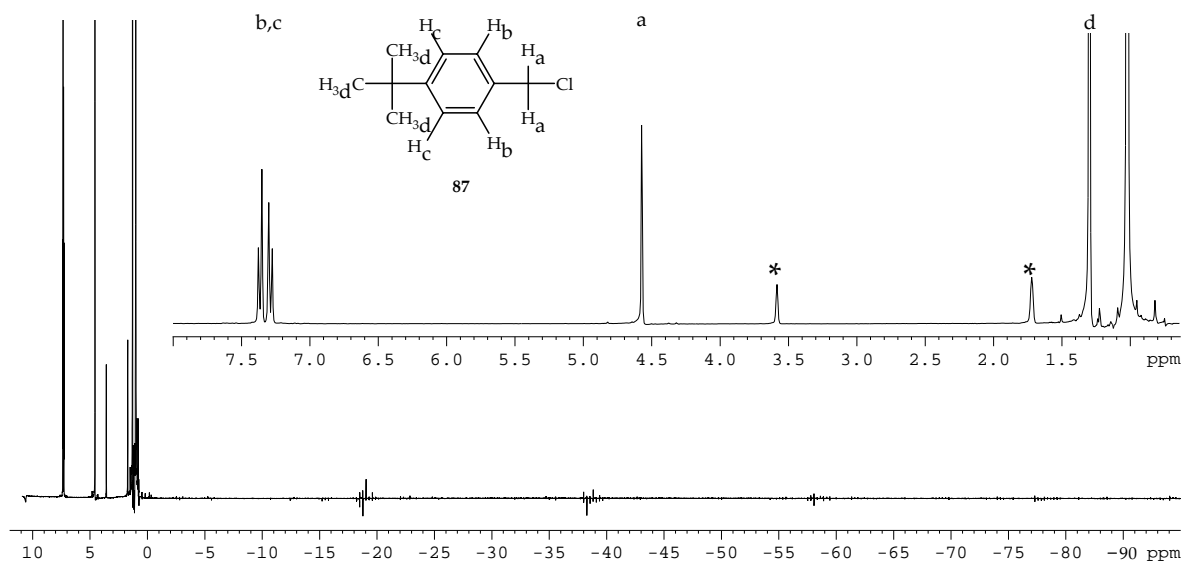


Abb. 7.3 *In-situ*- ^1H -NMR-Spektrum (300 MHz) der Umsetzung von 4-*tert.*-Butylbenzylchlorid (**87**) mit Kalium-*tert.*-butanolat in *abs.* THF- d_8 (*), 40 Sekunden nach dem Mischen bei Raumtemperatur.

Diese Reaktion sollte langsam ablaufen, da das *tert.*-Butanolat-Anion als sterisch gehinderte Base ein sehr schlechtes Nucleophil ist. Umgekehrt ist das auch genau der Grund dafür, dass die GILCH-Reaktion selektiv zum PPV führt.

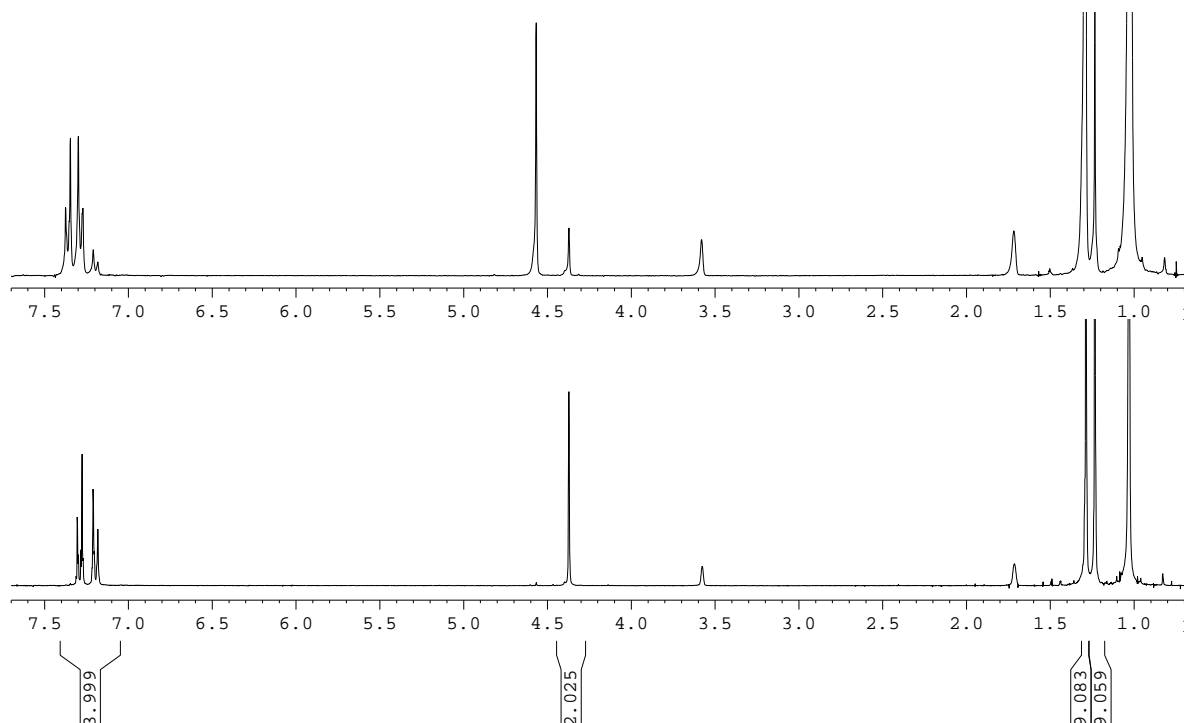


Abb. 7.4 *In-situ*- ^1H -NMR-Spektren (300 MHz) von der Umsetzung von 4-*tert.*-Butylbenzylchlorid (**87**) mit Kalium-*tert.*-butanolat in *abs.* THF- d_8 (*) nach einer Reaktionszeit von 10 Minuten (oben) und 300 Minuten (unten).

Aus Abbildung 7.4 wird in der Tat ersichtlich, dass die Umsetzung von 4-*tert.*-Butylbenzylchlorid (**87**) mit Kalium-*tert.*-butanolat eine langsame Reaktion ist: Erst ab einer Reaktionszeit von 10 Minuten ist eine Änderung im ^1H -NMR-Spektrum zu sehen. Es erscheinen drei neue Signale bei $\delta = 7.2$, 4.35 und 1.20 ppm. Andererseits verschwinden das Multiplett der aromatischen Protonen bei $\delta = 7.33$ ppm und das Signal der $\alpha\text{-CH}_2$ -Gruppe bei $\delta = 4.52$ ppm des 4-*tert.*-Butylbenzylchlorids (**87**) innerhalb der nächsten 5 Stunden vollständig. Anhand der Integralverhältnisse der einzelnen Signale lässt sich das Produkt dem Benzylether **97** zuordnen. Den Beweis hierfür lieferte das *gs*-HMBC-Spektrum – hier nicht gezeigt. Dieses beweist eindeutig, dass durch die Umsetzung von 4-*tert.*-Butylbenzylchlorid (**87**) mit Kalium-*tert.*-butanolat als einziges Produkt das 1-(*tert.*-Butoxymethyl)-4-*tert.*-butylbenzol (**97**) gebildet wird. Durch diesen Befund kann weiterhin ein Deprotonierungsgleichgewicht zwischen **87** und **88** definitiv ausgeschlossen werden, da in diesem Fall – siehe Schema 7.3 – weiterhin mit der Bildung des Stilbens **89** zu rechnen gewesen wäre.

Aus den bisher vorgestellten Experimenten folgt, dass das Benzylchlorid **87** durch Kalium-*tert.*-butanolat in THF quantitativ verethert, aber nicht, wie von Hsieh postuliert,

deprotoniert wird. Folglich sollte dieses nicht als anionischer Kettenstarter in Frage kommen. Um auszuschließen, dass das Additiv **87** die GILCH-Polymerisation nicht noch in einer anderen Weise beeinflusst, wurde in einem weiteren Experiment das α -Brom-EHO-*p*-chinodimethan (**48**) bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ analog dem Tieftemperatur-NMR-Experiment in Kapitel 6.2 in einem NMR-Röhrchen synthetisiert und in der Anwesenheit von 4-*tert.*-Butylbenzylchlorid (**87**) im NMR-Spektrometer durch Auftauen der Probe polymerisiert.

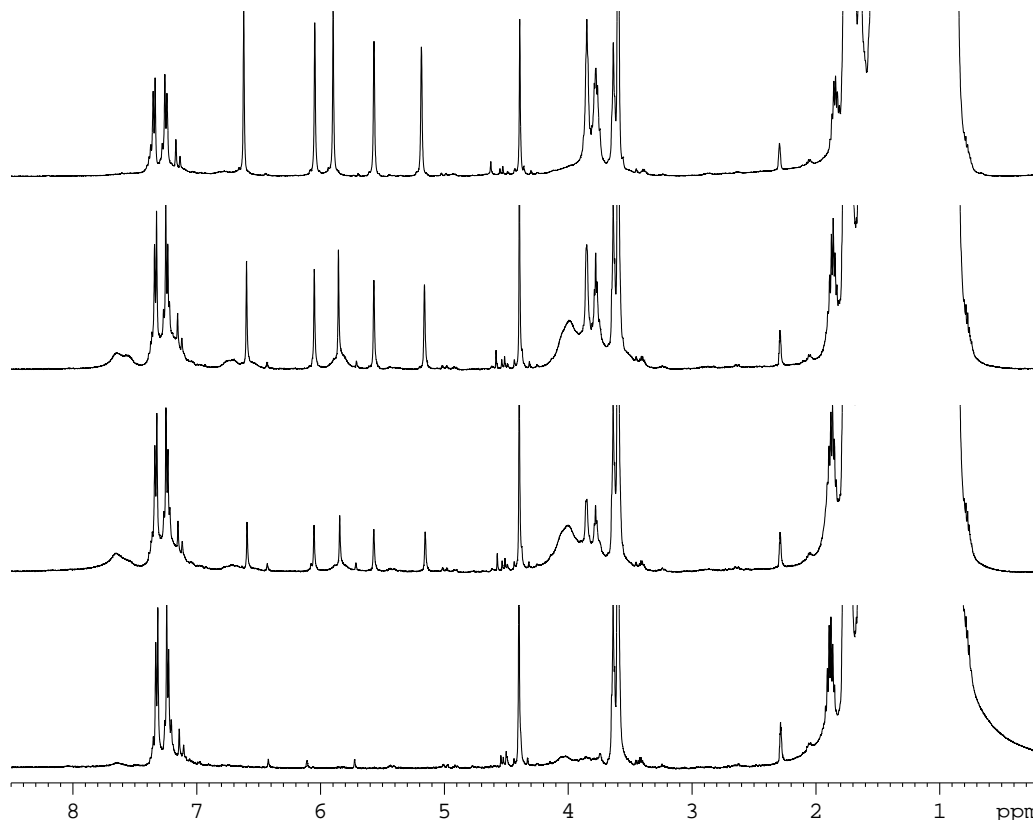
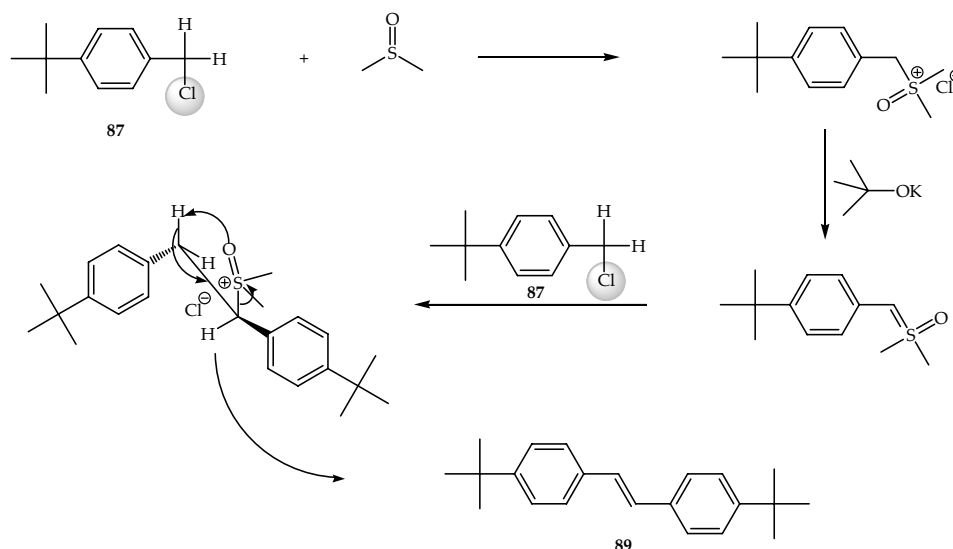


Abb. 7.5 ^1H -NMR-Spektren-Kollage (500 MHz): Polymerisation von α -Brom-EHO-*p*-chinodimethan (**48**) in Anwesenheit von 4-*tert.*-Butylbenzylchlorid (**87**) im Spektrometer in THF-d_8 (*). I = $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$, II, III und IV = -40 , -20 und $0\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Wie aus Abbildung 7.5 ersichtlich ist, polymerisiert das α -Brom-EHO-*p*-chinodimethan (**48**) in Anwesenheit von 4-*tert.*-Butylbenzylchlorid (**87**) – vergleiche Abbildung 6.8 – auf dieselbe Weise wie ohne Additiv: Es lässt sich deutlich das Verschwinden der Signale des α -Brom-EHO-*p*-chinodimethan (**48**) bzw. die Bildung des PPV **35** und des 1,2-Dibrom-[2,2]-*p*-cyclophans **45** an den drei Signalen bei $\delta = 5.65$, 6.1 und 6.4 ppm erkennen. Daraus folgt zum einen, dass das 4-*tert.*-Butylbenzylchlorid (**87**) definitiv keinen Einfluss auf den Mechanismus der GILCH-Polymerisation hat, und dass andererseits die Bildung des *trans*-Stilbens **89** in DMSO nach einem ganz anderen Mechanismus erfolgen muss. Vermutlich ist in diesem Fall das Lösungsmittel selbst als Reaktand, wie in Schema 7.5 gezeigt, an der Reaktion mit beteiligt: DMSO kann bekanntermaßen mit Methyljodid alkyliert werden^[77]. Analog könnte das DMSO im vorliegenden Fall zweimal mit 4-*tert.*-Butylbenzylchlorid (**87**)

alkyliert und durch eine nachfolgende Umlagerung zum *trans*-Bis(4-*tert.*-butyl)stilben (**89**) umgesetzt werden.



Schema 7.5 Möglicher Mechanismus zur Bildung des *trans*-Bis(4-*tert.*-butyl)stilbens (**89**) in DMSO, ausgehend 4-*tert.*-Butylbenzylchlorid (**87**).

Mit der in Schema 7.5 vorgeschlagenen Reaktionssequenz lässt sich somit erklären, warum man in Abhängigkeit vom Lösungsmittel – THF oder DMSO – zu völlig unterschiedlichen Produkten gelangt.

Zusammengefasst gibt es in THF als Lösungsmittel keinen Hinweis darauf, dass das 4-*tert.*-Butylbenzylchlorid (**87**) in irgendeiner Form aktiv an der GILCH-Polymerisation beteiligt ist, noch dass dieses durch nucleophile Kupplung zum Stilben **89** führt. Stattdessen wird das Additiv durch Kalium-*tert.*-butanolat in einer langsamen nucleophilen Substitution in den entsprechenden Ether **97** überführt. Somit steht dieses Ergebnis zwar in sehr guter Übereinstimmung mit den DFT-Rechnungen – siehe Kapitel 6.61 –, gemäß derer ein 4-*tert.*-Butylchlorbenzylat-Anion **88** in THF nicht existent ist, aber die Tatsache, dass **87** das Vergelen der GILCH-Synthese-Ansätze verhindert, kann an dieser Stelle immer noch nicht verstanden werden.

7.2.2 4-Methoxybenzylbromid (**95**) und 3-Methoxybenzylbromid (**96**) als Additive in der GILCH-Polymerisation

In diesem Kapitel liegt der Focus auf der Wirkung der beiden isomeren Methoxybenzylbromide **95** und **96** als Additive für die GILCH-Polymerisation. Von diesen Additiven ist bekannt, dass ihre Zugabe eine drastische Reduzierung der Molmasse sowie der Ausbeute an PPV mit sich bringt^[78]. In dem in der Literatur vorherrschenden Bild, dass ein deprotoniertes Benzylhalogenid-Derivat eine Polymerkette im Sinne einer anionischen

Polymerisation starten kann, bedeutet dies, dass sich die beiden Benzylbromide **95** und **96** im Vergleich zum 4-*tert.*-Butylbenzylchlorid (**87**) »noch leichter« durch Deprotonierung in die entsprechenden Anionen überführen lassen müssten. Aufgrund der Tatsache, dass eine Methoxy-Gruppe jedoch die Elektronendichte in *ortho*- und *para*-Stellung im Vergleich zur *tert.*-Butyl-Gruppe zusätzlich erhöht, kann dieses Ergebnis nicht verstanden werden. Es ist demnach viel wahrscheinlicher, dass die diskutierten Additive nach einem komplett anderen, bisher noch nicht bedachten Mechanismus an der GILCH-Polymerisation beteiligt sind. Um den Einfluss der methoxy-substituierten Additive **95** und **96** auf die GILCH-Synthese besser verstehen zu können, wurde eine Serie von Experimenten mit dem Monomer **36** durchgeführt: Diese wurden in einer Glove-Box – Sauerstoffwert kleiner 1 ppm – in *abs.* THF- d_8 durchgeführt, um die Ansätze anschließend ohne Aufarbeitung mit Hilfe der NMR-Spektroskopie analysieren zu können. Hierdurch wurde gewährleistet, dass das Produktspektrum nach der Polymerisation unverändert vorlag. Die Experimente wurden mit einer Monomerkonzentration von $30 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ in Anwesenheit von 0,5, 1,0, 2,0 und 4,0 Äquivalenten **95** bzw. **96** – um einen möglichst großen Effekt zu erzielen – durch Zugabe von 4 Äquivalenten Kalium-*tert.*-butanolat durchgeführt. Für diese Studie wurde eine Monomerkonzentration gewählt, die dreimal so hoch war wie die unter Standardbedingungen, um sicher zu stellen, dass jeder Ansatz nach der Zugabe der Base Kalium-*tert.*-butanolat vergelt. Hierdurch konnte eine Aussage über die Effektivität der beiden methoxy-substituierten Benzylhalogenide **95** und **96** in Bezug auf deren Potential die Gelierung zu unterdrücken, gemacht werden. Der Maßstab hierfür war der Zeitpunkt, bis die Gelierung einsetzte – im direkten Vergleich mit einem Kontrollexperiment ohne Additiv. Nach der Zugabe der Base konnte folgendes beobachtet werden: Alle Ansätze vergelten innerhalb der ersten 10 Minuten, wobei sich das Einsetzen der Gelierung für beide Additive mit immer größerer Additivkonzentration zeitlich verzögerte. Die Ansätze mit dem 3-Methoxybenzylbromid (**96**) vergelten in der Reihenfolge 0,5, 1,0, 2,0 und 4,0 Äquivalente innerhalb von 5 Minuten. Im Gegensatz dazu vergelten die Ansätze mit 4-Methoxybenzylbromid (**95**) in identischer Reihenfolge wie die Experimente mit **96** als Regler zwischen der 4ten und 10ten Minute. Das Kontrollexperiment vergelte im Vergleich hierzu bereits nach 2 Minuten. Die acht Ansätze wurden anschließend weiter gerührt, was dazu führte, dass die Gele in der umgekehrten Reihenfolge – im Vergleich zur Vergelung – wieder in Lösung gegangen sind. Alle Ansätze waren wieder homogen und hatten die typische Farbe des PPV **35**. Aufgrund der experimentellen Beobachtungen konnte somit bestätigt werden, dass die methoxy-substituierten Benzylhalogenide **95** und **96** die Gelbildung während der GILCH-Polymerisation verzögern und die spätere Auflösung der Gele fördern. Um die experimentellen Daten zu quantifizieren, erfolgte abschließend die Bestimmung der Molmassenverteilung – GPC – und eine Analyse der während der Experimente entstandenen Produkte – NMR-Spektroskopie. Die entsprechenden GPC-Analysen werden im Folgenden als erstes diskutiert. Aus Abbildung 7.6 ist ersichtlich, dass die Zugabe von 0,5 bis 2 Äquivalenten **95** keinen Einfluss auf das Molekulargewicht hat –

alle Kurven liegen übereinander und entsprechen der typischen Verteilung für das PPV **35** – Vergleich Abbildung 5.1. Lediglich für das Experiment mit 4 Äquivalenten ist eine Abweichung in Form einer leichten Verschiebung zu höheren Molmassen zu erkennen.

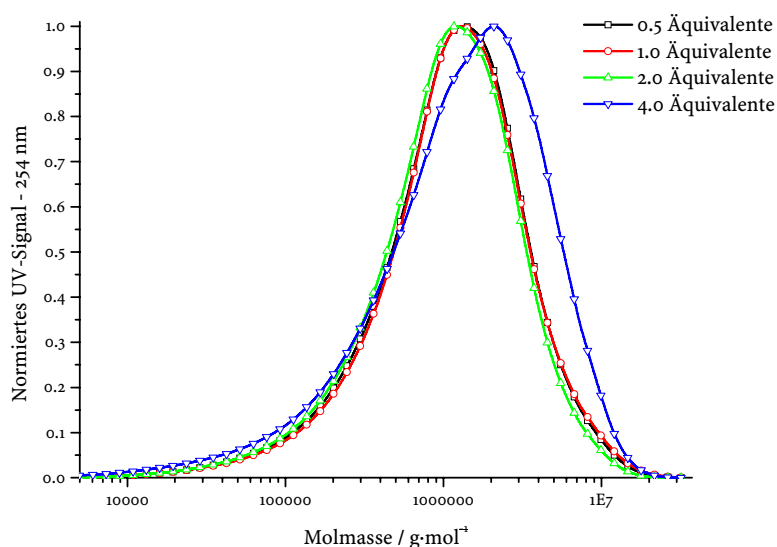


Abb. 7.6 Molmassenverteilung für GILCH-PPVs, hergestellt in Anwesenheit von 0.5, 1.0, 2.0 und 4.0 Äquivalenten 4-Methoxybenzylbromid (**95**).

Für das 3-Methoxybenzylbromid (**96**) als Additiv erhielt man das folgende Ergebnis.

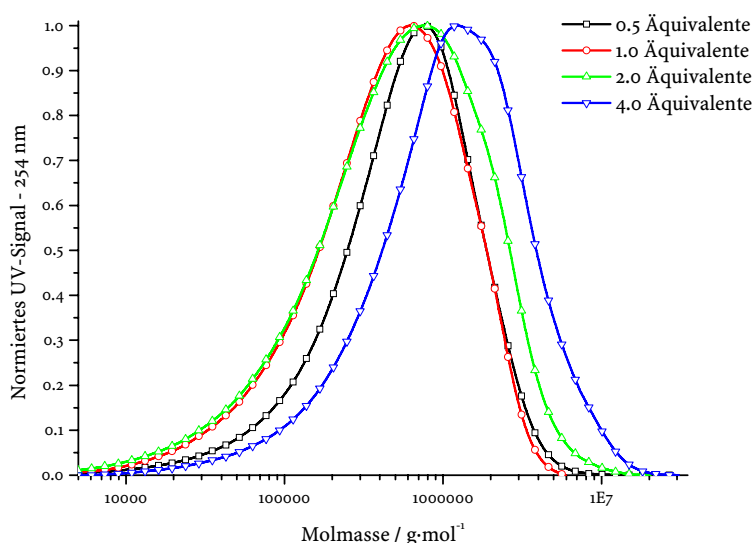


Abb. 7.7 Molmassenverteilung für GILCH-PPVs, hergestellt in Anwesenheit von 0.5, 1.0, 2.0 und 4.0 Äquivalenten 3-Methoxybenzylbromid (**96**).

Aus der GPC-Analyse für die Experimente mit dem Additiv **96** – Abbildung 7.7 – folgt, dass die Unterschiede im Vergleich zu 4-Methoxybenzylbromid (**95**) auf der einen Seite etwas größer ausfallen, aber der allgemeine Trend, dass die Zugabe von 0.5 bis 2.0 Äquivalente Additiv nur einen marginalen Effekt auf die Molmassenverteilung hat, ist andererseits identisch. Die Zugabe von 4 Äquivalenten **95** bzw. **96** führt im Vergleich hierzu zu einer deutlichen Verschiebung zu höheren Molmassen.

Im folgenden Schritt erfolgte die NMR-Analyse der acht Ansätze mit den beiden Additiven **95** und **96**, um weitere Informationen über das Reaktionssystem, so wie es am Ende der Polymerisation auch tatsächlich vorgelegen hat, zu erhalten. Hierzu war es notwendig möglichst alle Komponenten, die im Ansatz nach der Polymerisation vorliegen, – erstens – zu identifizieren und diese – zweitens – in Abhängigkeit der Additivmenge zu analysieren. Neben der PPV-Bildung war ebenfalls zu erwarten, dass die beiden Additive **95** und **96** in Benzylstellung durch den Überschuss an Kalium-*tert.*-butanolat verethert werden. In Abbildung 7.8 ist das ^1H -NMR-Spektrum des Ansatzes mit einem Äquivalent 4-Methoxybenzylbromid (**95**) als Additiv gezeigt.

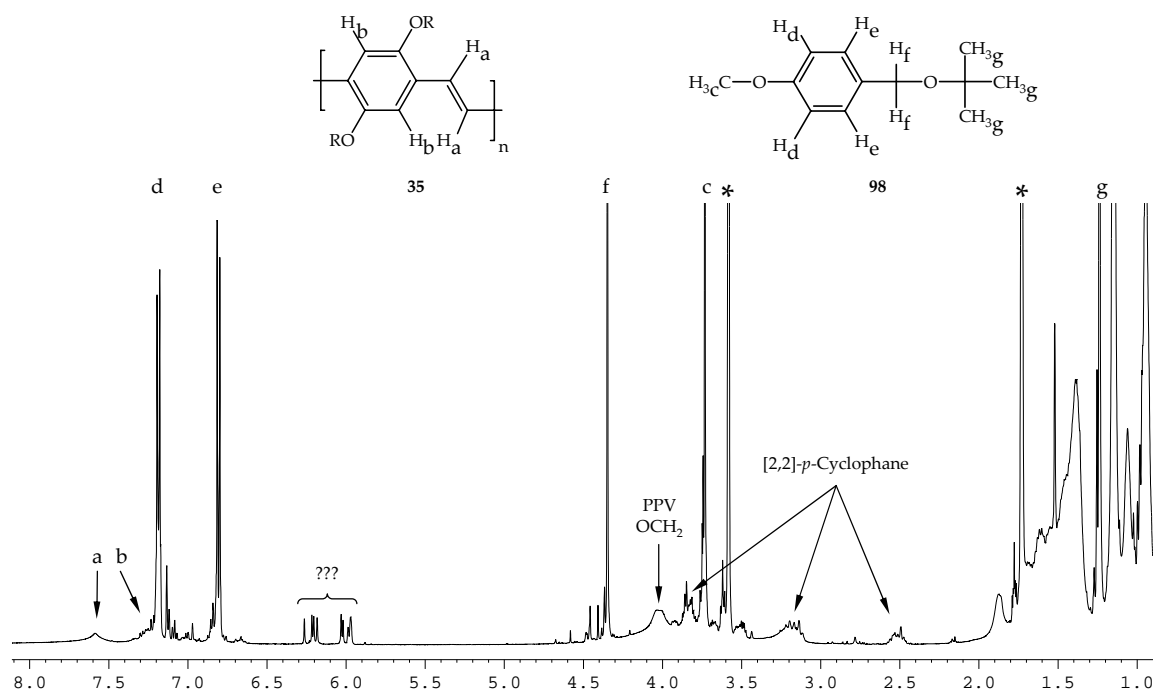


Abb. 7.8 500-MHz- ^1H -NMR-Spektrum der GILCH-Polymerisation in Anwesenheit von 1 Äquivalent 4-Methoxybenzylbromid (**95**) als Additiv in THF-d_8 (*).

Aus diesem ist ersichtlich, dass einerseits als Hauptprodukt das PPV **35** entsteht und zum anderen, dass unter diesen Bedingungen das Additiv **95** quantitativ in das 1-(*tert.*-butoxymethyl)-4-methoxybenzol (**98**) überführt wird. Zusätzlich sind zwischen $\delta = 2.4$ bis 3.3 und 5.6 bis 6.5 ppm deutlich einige Signale erkennbar, die typisch für [2,2]-*p*-Cyclophan-Derivate sind. Eine Vergrößerung des Bereichs zwischen $\delta = 5.6$ und 6.5 ppm ist in Abbildung 7.9 gezeigt.

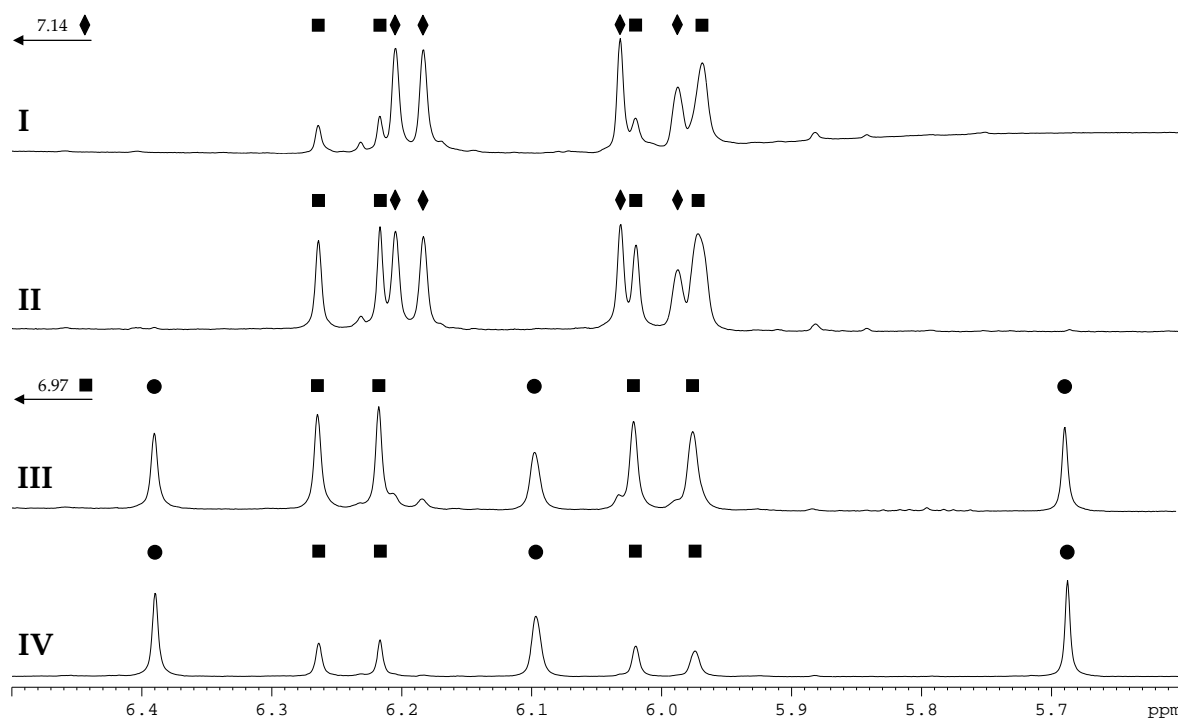


Abb. 7.9 500-MHz- ^1H -NMR-Spektrum der GILCH-Polymerisation unter Zugabe von jeweils I (0.5), II (1.0), III (2.0) und IV (4.0) Äquivalenten 4-Methoxybenzylbromid (**95**) in Bezug auf das Monomer **36**. Die Quadrate, Rauten und Kreise entsprechen dem [2,2]-*p*-Cyclophan-en **99**, [2,2]-*p*-Cyclophan-en-ether **100** und dem 1,2-Dibrom-[2,2]-*p*-Cyclophan **45**.

Aus dieser lässt sich anhand der Quadrate, Rauten und Kreise deutlich erkennen, dass in Abhängigkeit von der Additivkonzentration drei unterschiedliche [2,2]-*p*-Cyclophane als Nebenprodukte gebildet werden. Die Struktur dieser [2,2]-*p*-Cyclophan-Derivate konnte durch ^1H -, ^{13}C -NMR- und 2D-NMR-Kopplungsspektren – *gs*-HSQC, *gs*-HMBC und *gs*-NOESY – aufgeklärt werden. Diese sind in Abbildung 7.10 gezeigt.

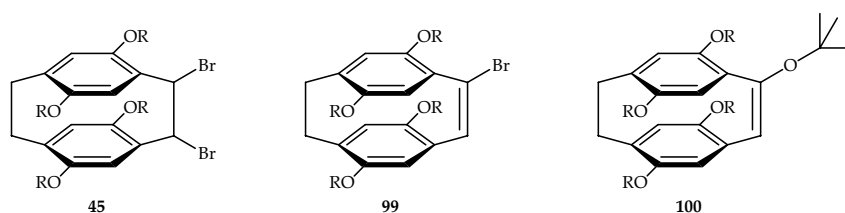
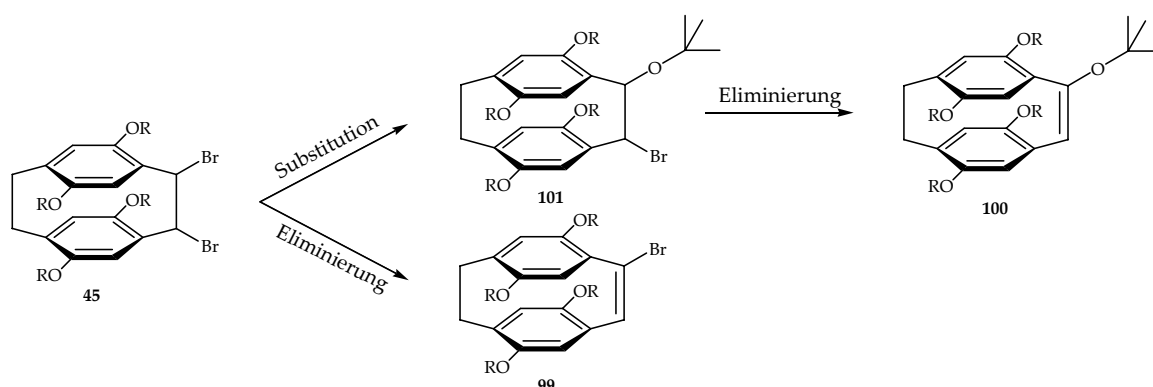


Abb. 7.10 [2,2]-*p*-Cyclophan-Derivate, die als Nebenprodukte während der GILCH-Polymerisation in Anwesenheit von 0.5 bis 4 Äquivalenten *p*-Methoxybenzylbromid **95** entstehen.

Betrachtet man die Bildung der [2,2]-*p*-Cyclophan-Derivate in Abbildung 7.8 genauer, so fällt auf, dass nicht jedes [2,2]-*p*-Cyclophan-Derivat in jedem Ansatz vorliegt, sondern dass die Bildung der [2,2]-*p*-Cyclophane ganz offensichtlich eine Funktion der zugesetzten

Additivmenge ist. Dieser Trend kann verstanden werden, wenn man alle an diesem Experiment beteiligten Reaktionen unter Berücksichtigung ihrer relativen Geschwindigkeiten diskutiert: Als schnellster Schritt erfolgt die Dehydrohalogenierung von **36** zum entsprechenden *p*-Chinodimethan **48**, von dem einige Moleküle zum radikalischen Dimer **55** dimerisieren. Nach der Dimerbildung erfolgt die reguläre Polymerisation zum PPV **35**. Aus Kapitel 6.8 ist bekannt, dass diese innerhalb wenigen Minuten beendet ist. Dementsprechend ist die Reaktionssequenz von der Monomeraktivierung bis zur Bildung des PPV **35** als »schnell« einzustufen. Die Bildung des 1,2-Dibrom-[2,2]-*p*-cyclophans **45** erfolgt hierzu parallel und ist demnach ebenfalls als »schnelle« Reaktion zu klassifizieren. Diesen beiden schnellen Reaktionen sind von mindestens zwei deutlich langsameren Reaktionspfaden überlagert. Der erste ist die Veretherung des 4-Methoxybenzylbromids (**95**) durch das Kalium-*tert.*-butanolat – siehe Abbildung 7.4 – und die zweite langsame Reaktion ist die Eliminierung von Bromwasserstoff aus dem 1,2-Dibrom-[2,2]-*p*-cyclophan **45** zu **99**. In beiden Fällen erhält man stabile Endprodukte, die keiner weiteren Reaktion unterliegen. Allerdings muss noch eine weitere Reaktion stattfinden, die zu dem [2,2]-*p*-cyclophan-en-ether **100** führt. Diese verläuft mit hoher Wahrscheinlichkeit über den [2,2]-*p*-cyclophan-ether **101** als Zwischenprodukt – siehe Schema 7.6.



Schema 7.6 Bildungsschema der [2,2]-*p*-Cyclophan-Derivate **99** und **100** ausgehend vom 1,2-Dibrom-[2,2]-*p*-cyclophan **45**.

Der [2,2]-*p*-Cyclophanether **101** scheint in Anwesenheit von Kalium-*tert.*-butanolat nicht stabil zu sein und eliminiert sofort zum [2,2]-*p*-Cyclophan-en-ether **100** – der [2,2]-*p*-Cyclophanether **101** selbst konnte nämlich in keinem der ¹H-NMR-Spektren gefunden werden. Offensichtlich ist die sterische Abstoßung zwischen dem Bromatom und der *tert.*-Butoxy-Gruppe in **101** größer als die Ringspannung, die aus der Eliminierung von Bromwasserstoff unter Bildung einer Doppelbindung in **100** entsteht.

Aus dem bisher Gesagten folgt, dass die Polymerisation und die Bildung des 1,2-Dibrom-[2,2]-*p*-cyclophan **45** parallel ablaufen und bereits beendet sind, bevor sich die Veretherung des 4-Methoxybenzylbromids (**95**) und die Bildung der anderen [2,2]-*p*-Cyclophan-Derivate **99** und **100** anschließt. In welcher Reihenfolge die langsamen Reaktionen ablaufen, kann

aus den ^1H -NMR-Spektren abgeschätzt werden. Hierzu ist in Tabelle 1 zusammenfassend gezeigt, welches [2,2]-*p*-Cyclophan-Derivat in Abhängigkeit der Additivmenge gebildet wird.

Tab. 1: Die GILCH-Reaktion in Anwesenheit von 0.5 bis 4.0 Äquivalenten **95**. A entspricht dem Anteil an 1-(*tert.*-butoxymethyl)-4-methoxybenzol (**98**).

Äquivalente 95	A / %	1,2-Dibrom-[2,2]- <i>p</i> - cyclophan 45	[2,2]- <i>p</i> -Cyclo- phan-en 99	[2,2]- <i>p</i> -Cyclo- phan-en-ether 100
0.5	100	–	ja	ja
1.0	100	–	ja	ja
2.0	≈ 60	ja	ja	–
4.0	≈ 30	ja	ja	–

Aus Tabelle 1 ist ersichtlich, dass in jedem Spektrum – unabhängig von der Additivmenge – das [2,2]-*p*-Cyclophan-en **99** und das 1-(*tert.*-butoxymethyl)-4-methoxybenzol (**98**) vorliegen. Der [2,2]-*p*-Cyclophan-en-ether **100** kann jedoch offensichtlich nur dann gebildet werden, wenn noch überschüssige Base im Ansatz vorhanden ist, was bei niedriger Reglermenge – 0.5 und 1.0 Äquivalente – der Fall ist.

Für den Regler 3-Methoxybenzylbromid (**96**) erhält man ein sehr ähnliches Ergebnis. Es werden, wie in Abbildung 7.11 zu sehen ist, dieselben [2,2]-*p*-Cyclophan-Derivate in fast identischer Menge gebildet. Aus dem bisher Gesagten lässt sich jedoch noch nicht verstehen, warum die beiden Additive 4- und 3-Methoxybenzylbromid (**95**) und (**96**) das Gelieren des Reaktionsansatzes verhindern können. Da diese nachweislich nicht in die GILCH-Polymerisation eingreifen, sondern nach beendeter Polymerisation lediglich in den entsprechenden Benzylether überführt werden, kann es sich auf Basis der bisherigen Erkenntnisse nur um einen physikalischen Effekt handeln. Um hierüber ein genaueres Bild zu bekommen, sind in Tabelle 2 die molaren Verhältnisse der Additive **95**, **96**, PPV **35** und den [2,2]-*p*-Cyclophan-Derivaten – so wie diese nach beendeter Polymerisation vorliegen – zusammengefasst.

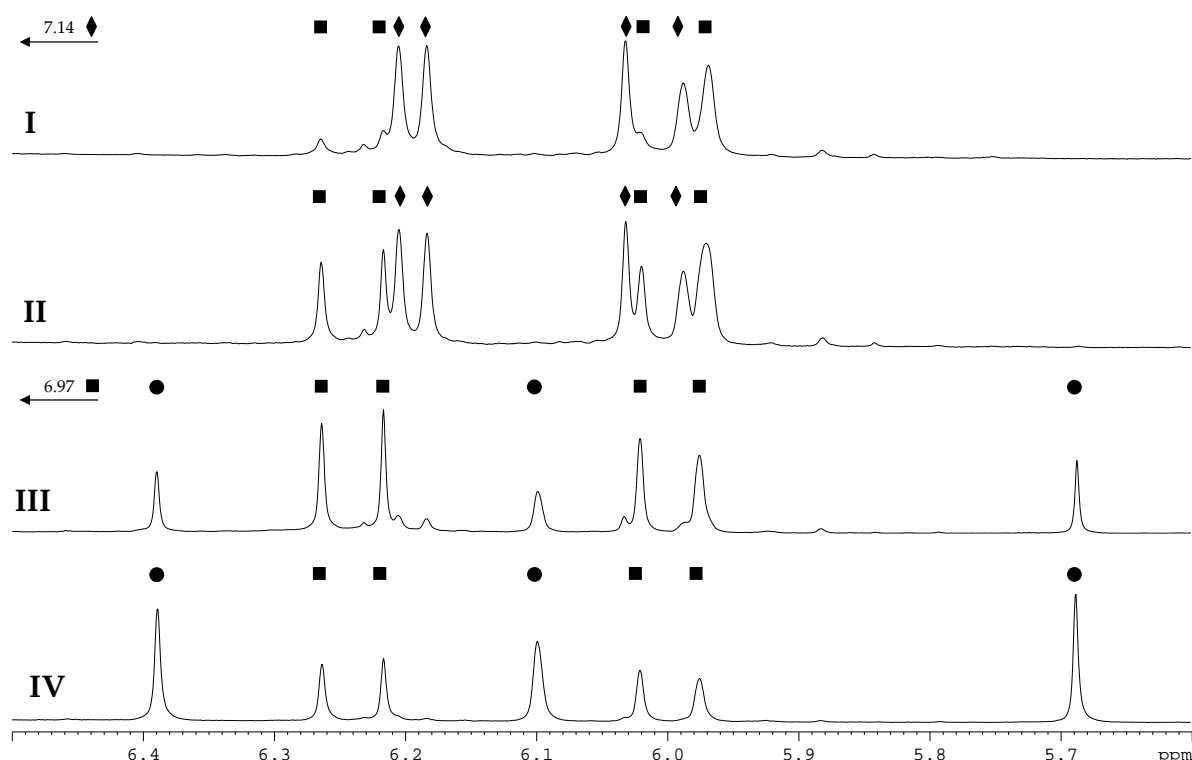


Abb. 7.11 400-MHz- ^1H -NMR-Spektrum der GILCH-Polymerisation unter Zugabe von jeweils I (0.5), II (1.0), III (2.0) und IV (4.0) Äquivalenten 3-Methoxybenzylbromid (**96**) in Bezug auf das Monomer **36**. Die Quadrate, Rauten und Kreise entsprechen dem [2,2]-*p*-Cyclophan-en **99**, [2,2]-*p*-Cyclophan-en-ether **100** und dem 1,2-Dibrom-[2,2]-*p*-cyclophan **45**.

Da jedes der [2,2]-*p*-Cyclophan-Derivate aus dem 1,2-Dibrom-[2,2]-*p*-cyclophan **45** gebildet wird, ist in Tabelle 2 die Summe aller [2,2]-*p*-Cyclophane als Σ CP angegeben, was für die folgende Abschätzung ausreichend ist.

Tab. 2: Zusammensetzung der Nebenprodukte nach beendeter GILCH-Polymerisation. A **35** (X) entspricht der Ausbeute an Polymer **35** in Anwesenheit von **95** oder **96**. $35:\Sigma$ CP (X) steht für das Verhältnis des gebildeten PPV **35** zur Summe aller entstandenen [2,2]-*p*-Cyclophane in Anwesenheit von **95** oder **96**.

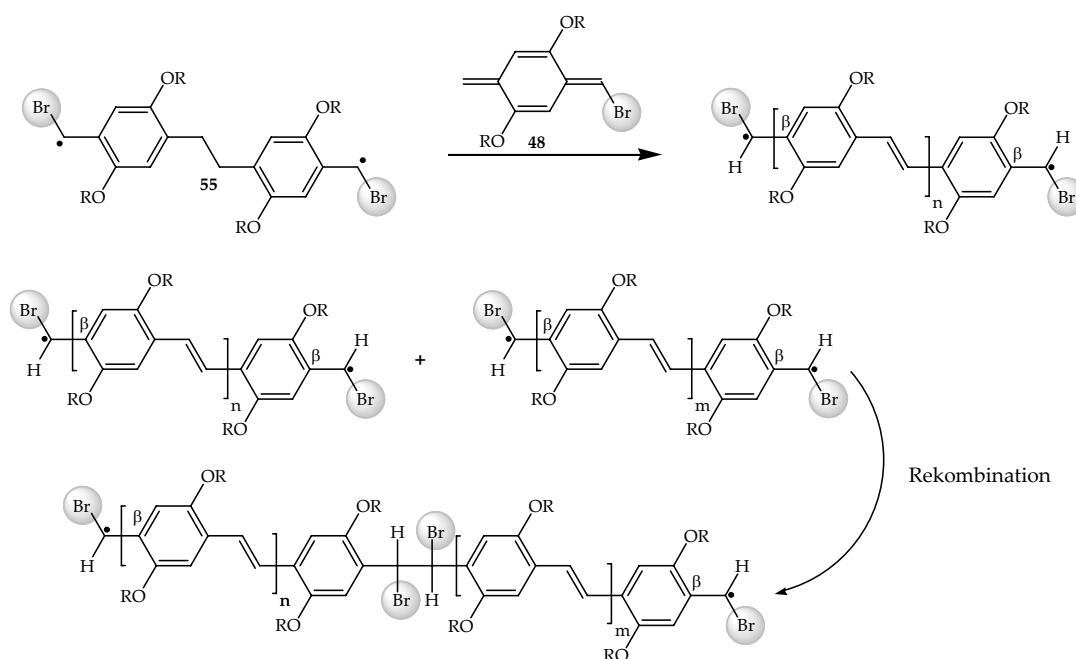
95, 96	A 35 (95) / %	A 35 (96) / %	35: Σ CP (95)	35: Σ CP (96)
0.5 Äquivalente	75	67	1 : 0.34	1 : 0.49
1.0 Äquivalente	70	62	1 : 0.43	1 : 0.61
2.0 Äquivalente	57	56	1 : 0.74	1 : 0.79
4.0 Äquivalente	35	31	1 : 1.84	1 : 2.2

Abgesehen davon, dass die Ergebnisse für die beiden Additive **95** und **96** ähnlich sind, ist in Tabelle 2 besonders auffällig, dass sich die Ausbeute an PPV **35** mit der sukzessiven Erhöhung der Additivmenge reduziert, wobei parallel die Menge an [2,2]-*p*-Cyclophanen ansteigt. Das bedeutet, dass die Anwesenheit des Additivs zu einer Reduzierung der Ausbeute durch eine Erhöhung des [2,2]-*p*-Cyclophan-Anteils führt. Durch diese Analyse kann nun erklärt werden, warum durch Zugabe von 4-Methoxybenzylbromid(**95**) bzw. 3-Methoxybenzylbromid (**96**) der Prozess des Gelierens positiv beeinflusst werden kann: Der Effekt des Vergelens kommt dadurch zustande – siehe Kapitel 6.8 –, dass die Polymerketten sehr schnell wachsen und sich dabei ineinander verhaken. Wird die Polymerkonzentration zu hoch, so bildet sich ein physikalisches Gel über Entanglements aus. Durch die Zugabe des Additivs wird die Konzentration an Polymerketten je nach Additivmenge bzw. Monomerkonzentration durch eine vermehrte Bildung von [2,2]-*p*-Cyclophanen erniedrigt und die Gelbildung dadurch verzögert oder sogar verhindert. Aus diesem Ergebnis, dass durch die Zugabe des Reglers die Menge an [2,2]-*p*-Cyclophanen signifikant erhöht wird, kann demnach vermutet werden, dass das Additiv möglicherweise eine Art »Verdünnungseffekt« bewirkt. Dieser könnte beispielsweise zur Folge haben, dass die intramolekulare Ringschlussreaktion zum 1,2-Dibrom-[2,2]-*p*-cyclophan **45** – bei ansteigender Additivmenge – im Vergleich zur Polymerisation bevorzugt ist. Auf der anderen Seite ist jedoch ebenfalls denkbar, dass das Additiv die Polymerisation über irgendeinen bis dato noch nicht bekannten Mechanismus behindert.

Die Additive wirken also letztendlich nur um den Preis des Verlustes an Monomer. Entsprechend wirtschaftlicher ist es dementsprechend, auf die Verwendung von Additiven vollständig zu verzichten und die Konzentration der Monomerlösung von vornherein entsprechend niedriger einzustellen.

7.3 Regulierung der Kettenlänge in der GILCH-Polymerisation

Im letzten Abschnitt wurden einige Additive vorgestellt, die in der Literatur zur GILCH-Polymerisation angeblich als Molmassenregler eingesetzt werden konnten. Es hatte sich im Zuge der hier vorliegenden Arbeit allerdings gezeigt, dass weder das *tert.*-Butylbenzylchlorid (**87**) noch die isomeren Methoxybenzylbromide **95** und **96** einen signifikanten Einfluss auf das Molekulargewicht des PPV **35** haben. In diesem Kapitel wird nun ein völlig neuer Ansatz gewählt, um das Molekulargewicht einzustellen. Hierbei ist es essentiell, den Initiierungsprozess wie auch den Kettenwachstumsmechanismus explizit zu berücksichtigen: Die Polymerkette wächst während der GILCH-Polymerisation, von dem radikalischen Dimer **55** initiiert, gleichzeitig in zwei Richtungen. Bei der Polymerkette handelt es sich somit um ein Diradikal. Daraus folgt, dass solch eine Polymerkette – im Vergleich zur konventionellen radikalischen Polymerisation – nicht durch eine Rekombination von zwei radikalischen Kettenenden abgebrochen werden kann. Darüber hinaus ist bei der GILCH-Polymerisation offenbar auch eine Terminierung durch Disproportionierung aufgrund des Fehlens eines geeigneten H-Atoms in β -Stellung zum radikalischen Zentrum nicht möglich.

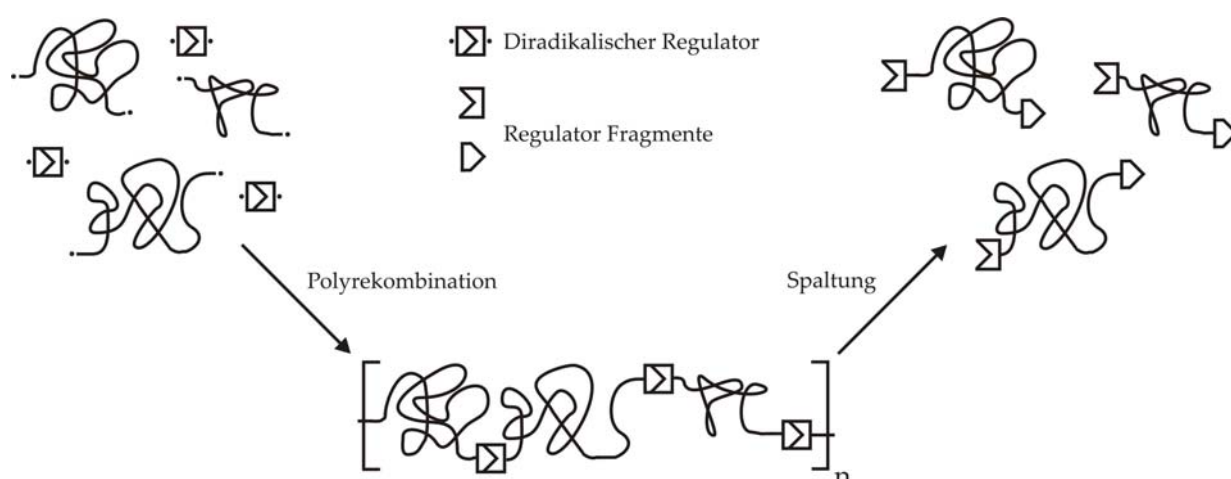


Schema 7.7 Rekombination von zwei Polymerketten während der GILCH-Polymerisation.

Dementsprechend würde man für die PPV-Synthese nach GILCH lediglich einen Abbruch der Polymerketten durch Verunreinigungen erwarten. Sind diese nicht präsent, so sollten am Ende der GILCH-Polymerisation extrem lange Polymerketten vorliegen, was durch das Experiment – das Maximum der Molmassenverteilung liegt typischerweise in Bereich von 1 bis 2 Millionen $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ – bestätigt wird. Dieser Bereich stellt die obere Grenze der mit üblichen Löseprozessen sinnvoll und zuverlässig verarbeitbaren Molmassen dar. Daraus

ergibt sich unmittelbar der Wunsch nach effektiven Molmassenreglern, die es erlauben, das Molekulargewicht der PPVs systematisch und gezielt einzustellen.

Die Tatsache, dass es sich bei der GILCH-Polymerisation ganz offensichtlich um eine radikalische Polymerisation handelt, die Polymerketten gleichzeitig in zwei Richtungen wachsen und diese wiederum nicht signifikant durch Terminierungsreaktionen wie Radikalrekombination und Disproportionierung abgebrochen werden können, führte zu der Überlegung, dass es eventuell erfolgsversprechend sein könnte, während der Polymerisation einen diradikalischen Regulator in die wachsenden Polymerketten zu inkorporieren, der später wieder gezielt gespalten werden kann. Handelte es sich bei dem Regulator z. B. um ein persistentes Diradikal, so lässt sich erwarten, dass dieses in einer Art Copolymerisation schnell mit den wachsenden Polymerketten reagiert. Weiterhin sollte der Regulator chemisch so konzipiert sein, dass die Verknüpfungen der Kettenfragmente durch den Regulator unter milden Bedingungen – entweder thermisch oder chemisch – nach beendeter Polymerisation wieder gespalten werden können, was im Vergleich zur regulären Polymerisation im Mittel zu kürzeren Polymerketten führen müsste.

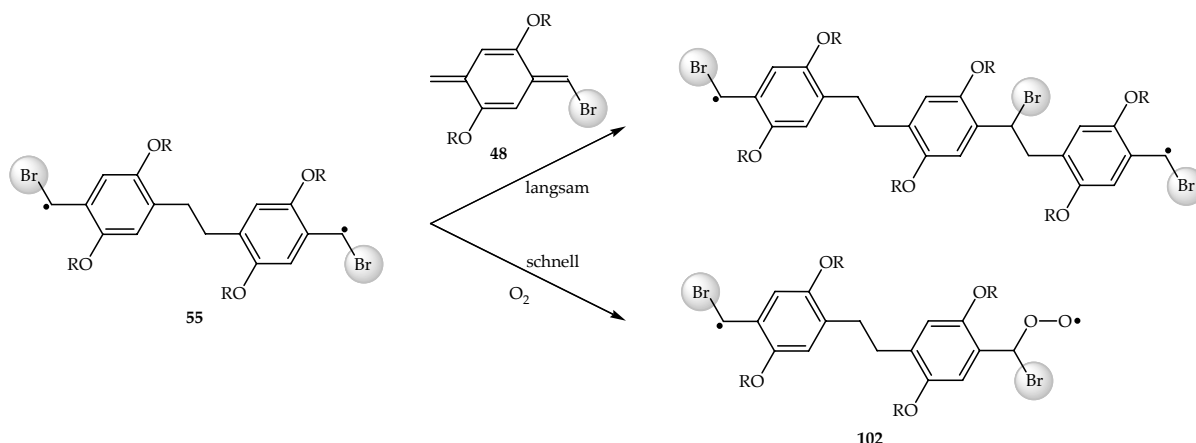


Schema 7.8 Konzept der Verwendung eines diradikalischen Regulators in der GILCH-Polymerisation.

Dementsprechend sollte es durch eine Erhöhung bzw. Erniedrigung der Regulatoranfangskonzentration möglich sein, eine mittlere Länge der letztlich resultierenden Kettenfragmente einzustellen und somit die Molmasse der aus der GILCH-Polymerisation erhaltenen PPVs aktiv zu regeln.

Vor diesem Hintergrund könnte Luftsauerstoff ein viel versprechendes Reagenz darstellen. Es ist zum einen bekannt, dass dieser während der radikalischen Polymerisation – beispielsweise von Styrol (83) oder Vinylchlorid – als Peroxid-Einheit in die wachsenden Polymerketten inkorporiert wird^[79,80]. Andererseits weiß man, dass molekularer Sauerstoff als Diradikal die klassische radikalische Polymerisation durch die Bildung von Peroxy-Radikalen sehr effektiv inhibieren kann^[81], da es mit radikalischen Kettenenden durch

Rekombination zwar sehr schnell reagiert, die resultierenden Peroxyradikale aber allenfalls sehr langsam mit weiteren Vinylmonomeren reagieren. So ist z. B. das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten für die Addition von Sauerstoff bzw. MMA (**82**) an das aktive Kettenende einer Polymethylmethacrylatkette ca. 33.000^[81]. Dieser Wert erlaubt die Vorhersage, dass auch der im Ansatz einer GILCH-Synthese vorhandene Sauerstoff bevorzugt an das aktive Kettenende addiert.



Schema 7.9 Konkurrenz zwischen der Monomer- und Sauerstoffaddition an das radikalische Dimer **55**.

Demnach wird vermutlich bereits das radikalische Dimer **55** bei der Anwesenheit von Sauerstoff nahezu quantitativ in das entsprechende Peroxy-Radikal **102** überführt. Um zu überprüfen, ob auf Basis dieser Überlegungen unter definierten Reaktionsbedingungen die Molmasse von Gilch-PPVs mit Sauerstoff reguliert werden kann, wurden parallel vier Experimente unter Standardbedingungen bei Raumtemperatur mit unterschiedlichem Anfangssauerstoffgehalt – ohne, 0.005, 0.05 und 0.5 Äquivalente Sauerstoff in Bezug auf das Monomer **36** – durchgeführt. Experimentell lässt sich folgendes beobachten: Der Referenzansatz – ohne Sauerstoff – und der Ansatz mit 0.005 Äquivalenten Sauerstoff verhielten sich visuell identisch. Das heißt, dass bereits nach wenigen Sekunden die typische Rotfärbung des PPVs **35** zu erkennen war. Im Vergleich hierzu führte die Anwesenheit von 0.05 Äquivalenten Sauerstoff dazu, dass dieser Ansatz erst nach ca. 30 Sekunden seine Farbe von farblos nach rot änderte. Wird die Anfangskonzentration an Sauerstoff auf 0.5 Äquivalenten eingestellt, so fand während der ersten 3 Minuten praktisch keine Farbänderung des Ansatzes statt. Erst nach ca. 5 Minuten war die rote Farbe des PPVs **35** zu sehen. Die Rotfärbung ist hierbei ein Hinweis darauf, dass bereits längere konjugierte Kettensegmente im Ansatz vorhanden waren. Aus den experimentellen Beobachtungen folgte somit, dass je mehr Sauerstoff als Reaktionspartner zur Verfügung gestanden hat, um so länger war die Induktionsperiode, bis die ersten längeren Polymerketten gebildet wurden. Durch dieses Resultat konnte die Annahme, dass Sauerstoff in der Lage ist, die wachsenden Polymerketten sehr schnell zu terminieren bzw. in diese eingebaut wird, qualitativ bestätigt werden. Um den Einfluss der Sauerstoffanfangskonzentration auf die

resultierenden Kettenlängen zu quantifizieren, wurden die vier Ansätze nach 22 Stunden Reaktionszeit in Methanol ausgefällt und eine GPC-Analyse durchgeführt. Diese ist in Abbildung 7.12 gezeigt.

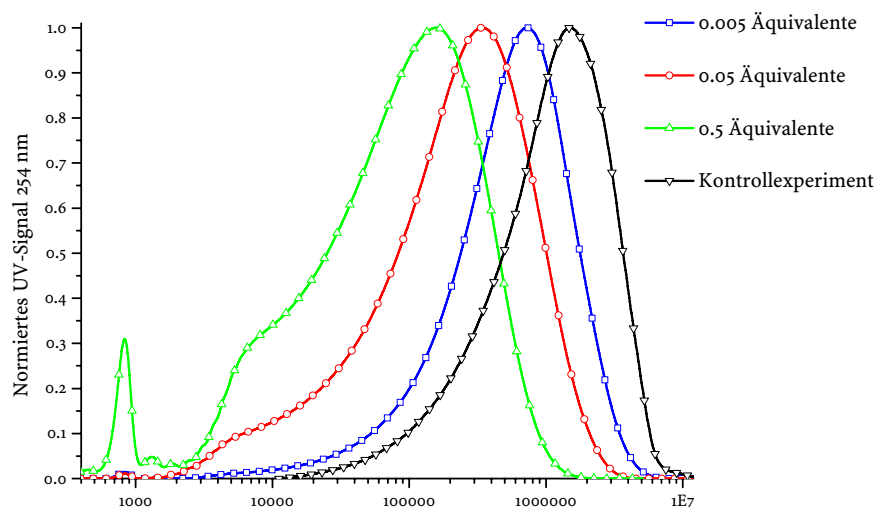


Abb. 7.12 Abhängigkeit der Molmasse von der zugegebenen Menge an Sauerstoff, die dem Ansatz vor dem Start der Polymerisation zugesetzt wurde. Die Reaktionszeit betrug jeweils 22 Stunden.

Hieraus ist ersichtlich, dass sich durch das Einbringen von Sauerstoff das Maximum der Molmassenverteilung von $1,5 \cdot 10^6$ auf $1,5 \cdot 10^5$ g·mol⁻¹ verschieben lässt. Gleichzeitig werden die GPC-Kurven im niedermolekularen Bereich zwischen 3.000 und 20.000 g·mol⁻¹ signifikant breiter, wobei im Bereich unterhalb 1.000 g·mol⁻¹ eine weitere Verteilung zu sehen ist. Daraus folgt, dass eine Erhöhung der Sauerstoffkonzentration zu einer Erhöhung des Anteils an niedermolekularen Kettenbruchstücken führt. Dieses Ergebnis wird zusätzlich durch die Ausbeuten der erhaltenen PPVs gestützt. So betrug die Ausbeute an PPV 35 für das Kontrollexperiment 85 % und 70, 50 und 40 % für die Zugabe von 0,005, 0,05 und 0,5 Äquivalenten Sauerstoff.

Durch das vorherige Experiment konnte eindrucksvoll demonstriert werden, dass die Zugabe von Sauerstoff zu einer Reduzierung der Molmasse führt, wenn der Ansatz nach der Basenzugabe für weitere 22 Stunden bei Raumtemperatur gerührt wird. Allerdings lässt sich durch dieses Experiment keine Aussage darüber treffen, »wie schnell« der Abbau der offenbar peroxyverknüpften Kettensegmente erfolgt. Um diesen Punkt zu klären, wurden die beiden Experimente mit 0,005 und 0,5 Äquivalenten Sauerstoff – unter sonst identischen Bedingungen – wiederholt, dabei aber die Entwicklung der Molmassenverteilung zeitlich verfolgt. Die Ergebnisse sind in den folgenden Abbildungen zu sehen.

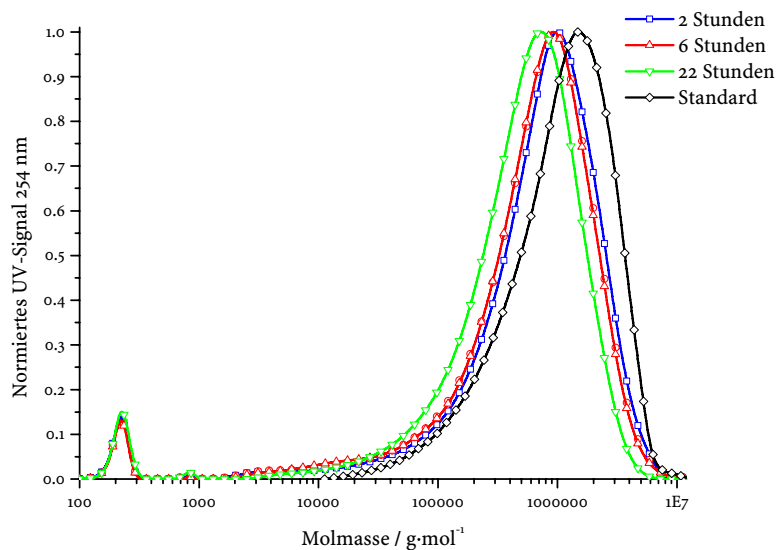


Abb. 7.13 Abhängigkeit der Molmassenverteilung von der Reaktionszeit nach der Zugabe von 0.005 Äquivalenten Sauerstoff.

Aus Abbildung 7.13 folgt, dass der Großteil der Peroxo-Brücken bereits innerhalb der ersten zwei Stunden nach der Basenzugabe wieder gespalten wird. Weiterhin deuten sich niedermolekulare Bruchstücke in dem ausgefällten PPV 35 im Bereich zwischen 100 und 30.000 g·mol⁻¹ an. Wird der Sauerstoffgehalt – wie in Abbildung 7.14 gezeigt – auf 0,5 Äquivalente erhöht, so kann nun eine signifikante Erhöhung des niedermolekularen Anteils im Bereich von 2.000 bis 10.000 g·mol⁻¹ beobachtet werden.

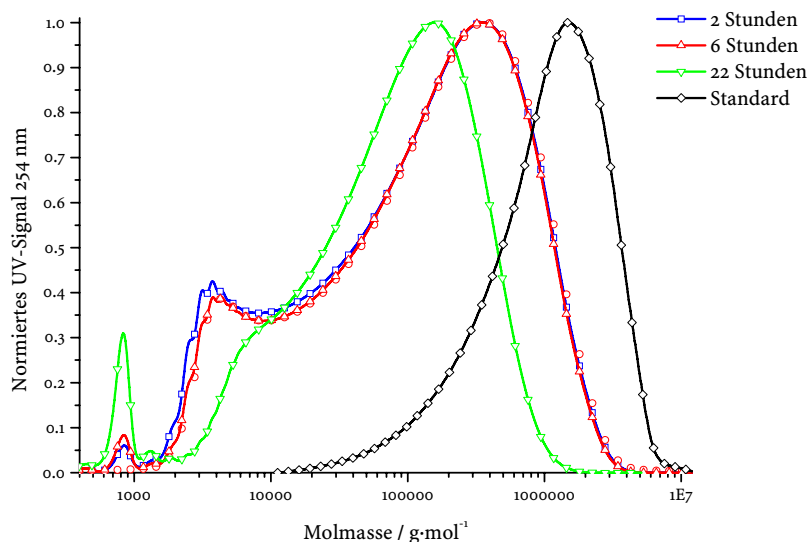
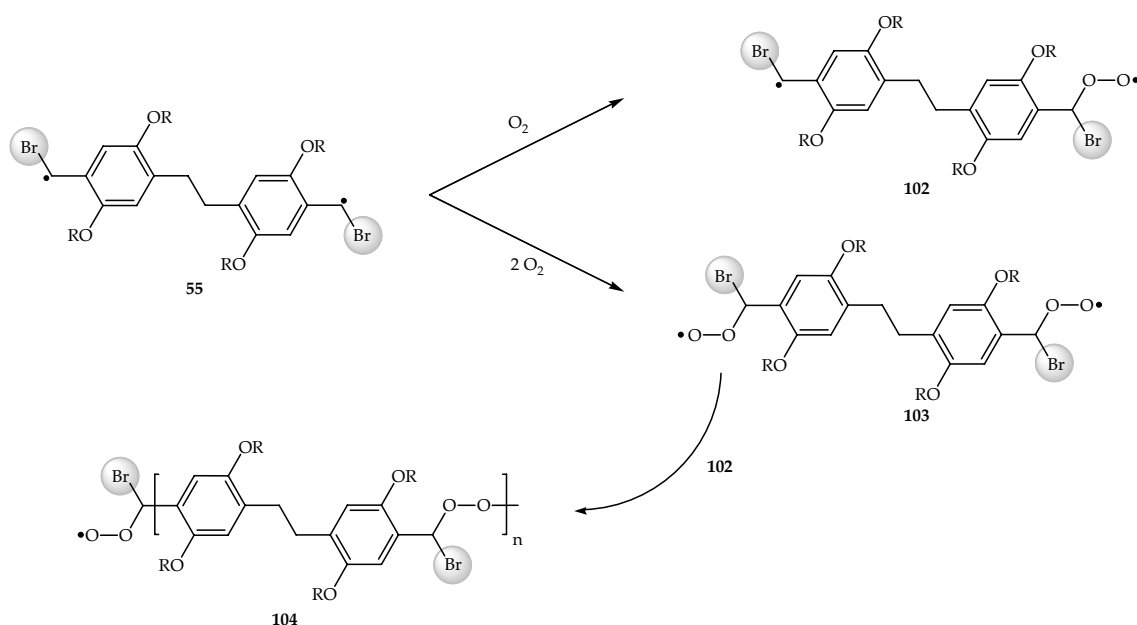


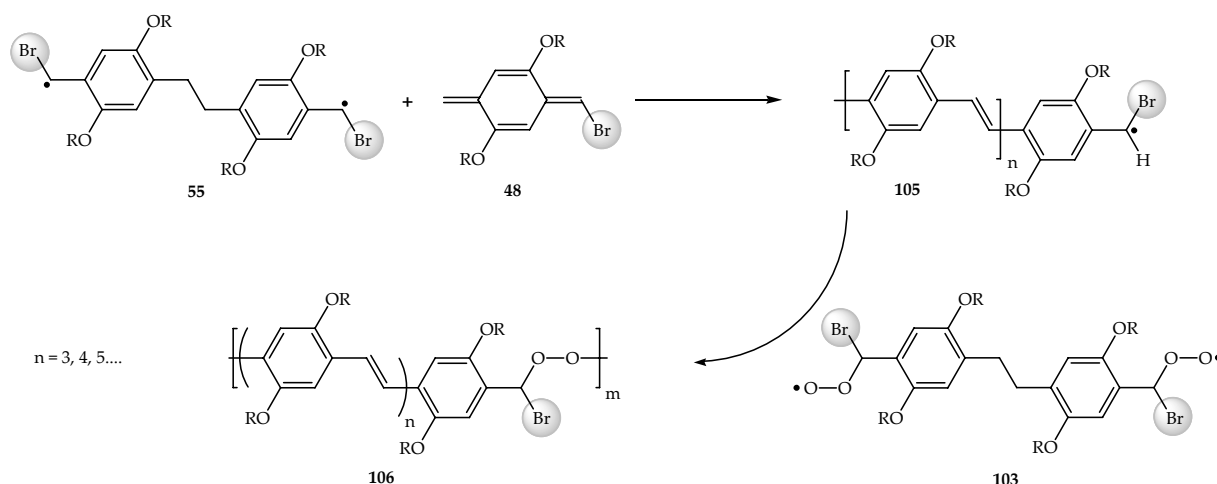
Abb. 7.14 Abhängigkeit der Molmassenverteilung von der Reaktionszeit nach der Zugabe von 0,5 Äquivalenten Sauerstoff.

Die Berücksichtigung aller experimentellen Daten führt zu dem folgenden Szenario: Die Reaktionssequenz beginnt auch in Gegenwart von Sauerstoff analog der sauerstofffreien GILCH-Polymerisation mit der Bildung des radikalischen Dimers **55** aus dem Monomer **36**. Diese Reaktion wird demnach – in voller Übereinstimmung mit allen in dieser Arbeit vorgestellten Experimenten –, nicht durch die Anwesenheit von Sauerstoff beeinflusst. Das gebildete Dimer **55** kann in Anwesenheit von Sauerstoff jedoch nicht die reguläre Polymerisation zum PPV **35** starten, sondern wird durch diesen – solange verfügbar – in das Peroxy- **102** bzw. Diperoxy-Radikal **103** überführt. Die in dieser Phase der Reaktion gebildeten Peroxy- bzw. Diperoxy-Radikale sind vermutlich kaum in der Lage, die Polymerisation des *p*-Chinodimethans **48** zu starten, sie können jedoch später durch weitere Polyrekombinationschritte in längere Ketten eingebaut werden. Es entsteht hierdurch möglicherweise intermediär sogar ein alternierendes Copolymer **104**, wie in Schema 7.10 gezeigt.



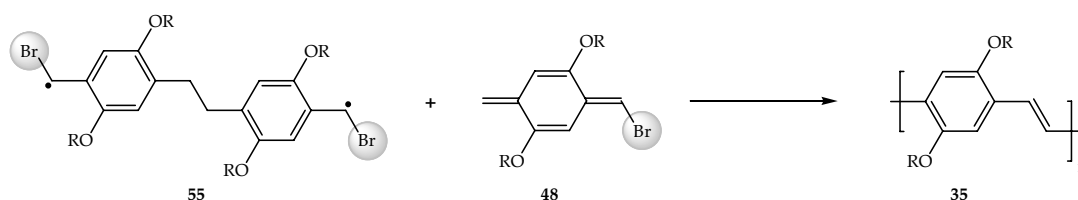
Schema 7.10 Die erste Reaktionsphase: Terminierung des radikalischen Dimers durch Sauerstoff und Bildung des Copolymers **104**.

Während dieser Reaktionsphase werden keine PPV-Ketten gebildet, und der Reaktionsansatz bleibt solange farblos, bis das *p*-Chinodimethan **48** in der zweiten Reaktionsphase mit dem Sauerstoff erfolgreicher um das radikalische Dimer **55** konkurrieren kann. Die Polymerisation kann nun vom radikalischen Dimer **55** aus gestartet werden, wobei ein kleiner Teil der gebildeten Ketten nach einigen Monomer-Additionsschritten wieder durch den immer noch im Ansatz vorhandenen Restsauerstoff terminiert werden kann. Dieser Reaktionspfad ist jedoch eher von untergeordneter Bedeutung. Entscheidend ist die in der zweiten Reaktionsphase einsetzende Rekombination zwischen regulär wachsenden Polymerketten **105** unterschiedlicher Länge und den in der ersten Phase gebildeten Diperoxy-Radikalen **103** bzw. dem Copolymer **104**.



Schema 7.11 Bildung von Multiblock-Copolymeren **106** in der zweiten Reaktionsphase.

Durch diesen Prozess entstehen Multiblock-Copolymere **106** mit unterschiedlichen Blocklängen n , was den »Schlüsselschritt« für die Regulierung der Molmasse durch Sauerstoff darstellt. Nun ist auch verständlich, warum eine Erhöhung der Sauerstoffanfangskonzentration zu einer effektiven Reduzierung des Molekulargewichts führt: Je mehr Diperoxy-Radikale **103** in der ersten Reaktionsphase gebildet werden, desto kürzer werden im Mittel die PPV-Kettensegmente zwischen den Peroxy-Brücken in **106**. Ist der Sauerstoff weitgehend aufgebraucht, so folgt die dritte und letzte Reaktionsphase, in der bevorzugt die reguläre Polymerisation des *p*-Chinodimethans **48** zum PPV **35** stattfindet.



Schema 7.12 Die dritte Phase ist durch die reguläre Polymerisation des *p*-Chinodimethans **48** zum PPV **35** charakterisiert.

Als Ergebnis erhält man aus der Summe aller diskutierten Reaktionsphasen nach 22 Stunden die in Abbildung 7.12 gezeigten Molmassenverteilungen in Abhängigkeit der jeweiligen Sauerstoffanfangskonzentration.

Als wichtiges Zwischenergebnis lässt sich festhalten, dass Sauerstoff ein sehr effektiver diradikalischer Regulator für die GILCH-Polymerisation darstellt, der als Peroxy-Brücken in die wachsenden Polymerketten inkorporiert wird. Durch die Wahl der zu Beginn der Polymerisation zugegebenen Menge an Sauerstoff kann somit das Molekulargewicht in einem großen Bereich variiert werden.

In diesem Zusammenhang ergibt sich abschließend noch die Frage, nach welchem Mechanismus die Peroxy-Brücken gespalten werden bzw. was das Endprodukt ist. Um diese

Fragen zu beantworten, ist in Abbildung 7.15 der Bereich zwischen $\delta = 10.3$ und 11 ppm für die Proben nach 22 Stunden Reaktionszeit abgebildet.

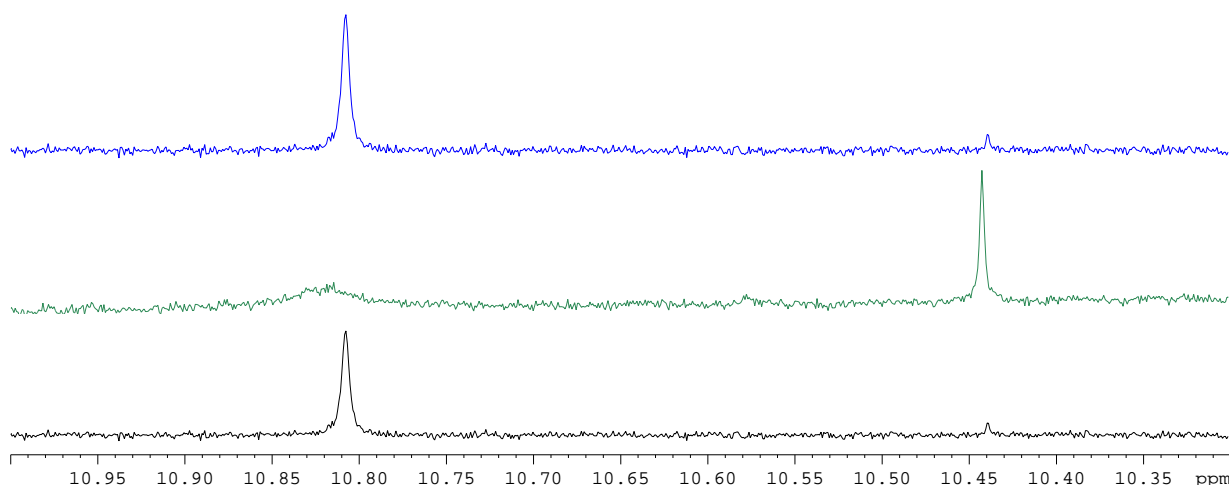
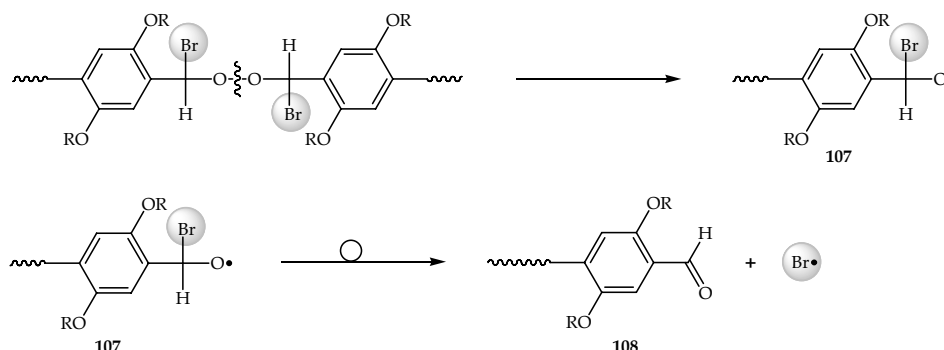


Abb. 7.15 ^1H -NMR nach 22 Reaktionszeit für die Experimente mit 0.005 (unten), 0.05 (Mitte) und 0.5 (oben) Äquivalente Sauerstoff.

In diesem für Aldehyde typischen Bereich sind deutlich zwei Signale bei $\delta = 10.44$ und 10.81 ppm mit unterschiedlicher Größe und Breite erkennbar. Folglich führt die Spaltung der Peroxy-Gruppen sehr wahrscheinlich vorzugsweise zu Aldehyd-terminiertem PPV. Ein plausibler mechanistischer Vorschlag ist hierzu in Schema 7.13 gezeigt.



Schema 7.13 Potentieller Mechanismus zur Bildung der Aldehyd-Endgruppen.

Für diesen vorgeschlagenen Mechanismus spricht die Tatsache, dass die Bildung des Aldehyds thermodynamisch bevorzugt ist, was anhand der Bindungsenthalpien abgeschätzt werden kann: Für die Spaltung der O-O-Bindung sind $146 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ notwendig^[82], die in Form von Wärme oder mechanischer Energie in den Reaktionsansatz eingetragen werden müssen. Das hierdurch gebildete Oxy-Radikal **107** lagert anschließend in den Aldehyd **108** und ein Bromradikal um. Hierfür sind zum einen $276 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ für die Spaltung der C-Br-Bindung notwendig^[82], aber auf der anderen Seite werden bei der Bildung der C-O-Doppelbindung $743 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ frei^[82]. Für die Umlagerung ergibt sich somit in der Summe eine Reaktionsenthalpie von $-467 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Es handelt sich somit um eine exotherme Reaktion, die durch die Bildung der starken Carbonyl-Bindung getrieben ist.

Durch den postulierten Mechanismus lässt sich zwar auf der einen Seite die Aldehydbildung verstehen, aber andererseits kann dadurch nicht erklärt werden, warum in Abbildung 7.15 zwei Aldehydsignale zu sehen sind. Eine genauere Zuordnung durch 2D-Korrelations-Methoden, wie z. B. dem gs-HMBC, ist an dieser Stelle aufgrund der schwachen und relativ breiten Aldehydsignale nicht möglich. Die Tatsache, dass es jedoch genau zwei Aldehydsignale gibt, kann als Hinweis darauf gewertet werden, dass es sich möglicherweise um die in Abbildung 7.16 gezeigten Strukturen **61** und **109** handelt. Der Aldehyd **61** entspricht hierbei dem durch Sauerstoff in der ersten Phase abgefangenem radikalischen Dimer **55** und bei dem Aldehyd **109** handelt es sich um Kettensegmente der in der zweiten Reaktionsphase gebildeten Multiblock-Copolymere **106**. Für den Dialdehyd **61** spricht weiterhin die Tatsache, dass in jedem Experiment – vergleiche Abbildungen 7.12-14 – eine Verteilung mit einem Maximum bei $800 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ zu sehen ist. Der in Abbildung 7.16 gezeigte Dialdehyd hat eine molare Masse von $751 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

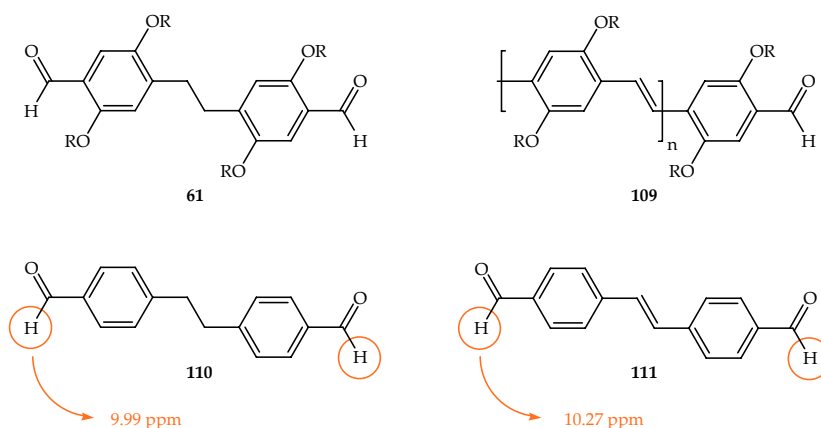


Abb. 7.16 Potentielle Strukturelemente für die Aldehyd-Signale in Abbildung 7.14 und Vergleich mit zwei Referenzverbindungen.

Diese Zuordnung ist insofern sinnvoll, da ein Vergleich mit den in Abbildung 7.16 gezeigten Dialdehyden^[83,84], die entweder über eine Ethyl- oder Vinyl-Einheit miteinander verbunden sind, zu demselben Trend führt: Die vinyliche Doppelbindung in **111** bewirkt im Vergleich zu **110** einen Tieffeldshift im ^1H -NMR-Spektrum.

Kapitel 8

Organische Leuchtdioden

In der bisherigen Arbeit lag der Schwerpunkt auf dem mechanistischen Verständnis der GILCH-Polymerisation. Im Folgenden soll das nach der Standardprozedur polymerisierte EHO-PPV (35) als Emittiermaterial in einer SL-OLED (engl. single layer organic light emitting diode) verwendet und geprüft werden. Hierzu erfolgte in einer Kooperation mit Arne Fleißner⁶⁾ zuerst eine Basischarakterisierung über die Strom-Spannungs-Charakteristik – Kennlinie – und die Lebensdauer der Diode, um dann im Folgeschritt durch gezielte Maßnahmen vor oder nach der Polymerisation die Leistung der Diode in Bezug auf die emittierte Lichtmenge bzw. die Lebensdauer zu verbessern.

8.1 Aufbau einer SL-OLED

Die einfachste OLED besteht aus zwei Elektroden (Anode und Kathode) sowie einer Emitterschicht. Sie wird als SL-OLED (engl. single layer organic light emitting diode) bezeichnet. Zusätzlich kann noch eine Lochtransportschicht auf die Anode aufgebracht werden, die ebenfalls zur Anode mitgezählt wird.

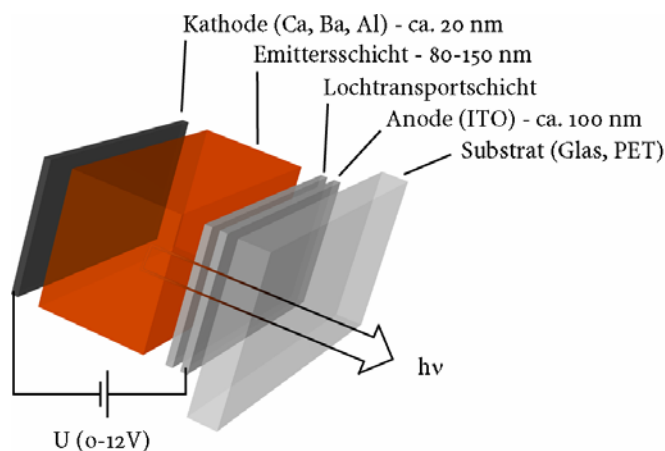


Abb. 8.1 Aufbau einer SL-OLED, bestehend aus zwei Elektroden (Anode plus Lochtransportschicht) und einer Emitterschicht.

⁶⁾ Materialwissenschaft Technische Universität Darmstadt – Fachgebiet Elektronische Materialeigenschaften

An die Elektroden ist die Bedingung zu stellen, dass die Austrittsarbeit der verwendeten Materialien energetisch zu den HOMO- beziehungsweise LUMO-Energien des Emittiermaterials passt. Als Anodenmaterial hat sich ITO (Indium-Zinn-Oxid) etabliert. ITO eignet sich hervorragend, weil es einerseits eine große Austrittsarbeit hat und somit gut zu den HOMO-Energien vieler Polymere passt und andererseits im sichtbaren Spektralbereich transparent ist ($\approx 90\%$ Transmission), um das in der Diode durch Elektrolumineszenz generierte Licht auszukoppeln. Die Kathode hingegen muss eine niedrige Austrittsarbeit aufweisen. Hier wird in der Regel Calcium oder Barium verwendet. Da beide Metalle eine hohe chemische Reaktivität gegenüber Sauerstoff und Wasser aufweisen und auf der anderen Seite eine nur geringe mechanische Stabilität bedingen, hat es sich als vorteilhaft erwiesen, auf die Kathode noch eine Aluminiumschutzschicht aufzubringen.

Das Emittiermaterial muss zum einen im sichtbaren Spektralbereich emittieren und energetisch, wie bereits erwähnt, zur Austrittsarbeit der Elektroden passen, damit beide Sorten an Ladungsträgern in die organische Funktionsschicht injiziert werden können. Diese Bedingungen werden im Allgemeinen von Polymeren, die aus π -konjugierten Aromaten aufgebaut sind, hinreichend gut erfüllt.

Für polymere Leuchtdioden hat es sich für die Lochinjektion an der Grenzfläche ITO/Polymer von großem Vorteil erwiesen, dazwischen noch eine weitere Funktionsschicht einzubringen, die den Kontakt Metall-Polymer verbessert und die Kontaktfläche planarisiert. Hierfür kann PANi (Polyanilin)^[6], Pentacen oder PEDOT/PSS (Poly(3,4-ethyldioxythiophen)/Polystyrolsulfonat)^[85,86] verwendet werden. Bei PEDOT/PSS handelt es sich um eine wässrige Suspension aus zwei Polymeren – Poly-(3,4-ethyldioxythiophen) und Polystyrolsulfonsäure –, welche unter dem Handelsnamen Baytron[®] bekannt ist und durch spin coating aufgebracht eine so genannte leitfähige Ausgleichsschicht bildet. Baytron[®] erniedrigt die Injektionsbarriere für Löcher an der Anode und sorgt weiterhin für eine Glättung der rauen ITO-Oberfläche. Beide Effekte zusammengenommen verbessern nachweislich die Effizienz und Lebensdauer von OLEDs^[87].

8.2 Funktionsweise einer OLED

Im vorherigen Abschnitt wurde der allgemeine Aufbau einer OLED erläutert. Im folgenden soll weiterhin die Funktionsweise einer polymeren Leuchtdiode erläutert werden – siehe Abbildung 8.2.

Durch Anlegen einer Spannung werden an den Elektroden der OLED Ladungsträger – Löcher an der Anode in das HOMO und Elektronen an der Kathode in das LUMO – des Polymers injiziert (1). Hierbei ist, wie bereits in der Einleitung erwähnt, ein Loch das Äquivalent zu einem Radikalkation und ein Elektron zu einem Radikalanion. Die injizierten Ladungsträger können sich anschließend in Richtung des angelegten Feldes durch den »Hopping-Mechanismus« aufeinander zu bewegen – das heißt hüpfend von einem zum

nächsten Segment entweder derselben oder einer anderen Polymerkette (2). Treffen zwei Ladungsträger auf ein Molekül zusammen, so können diese unter Rekombination einen angeregten Zustand, ein Exziton, bilden (3). Dieser Zustand kann entweder dissoziieren, wodurch erneut freie Ladungsträger entstehen, diffundieren oder zerfallen. Der Zerfall des Exzitons kann strahlungslos oder strahlend unter Emission von Licht erfolgen (4).

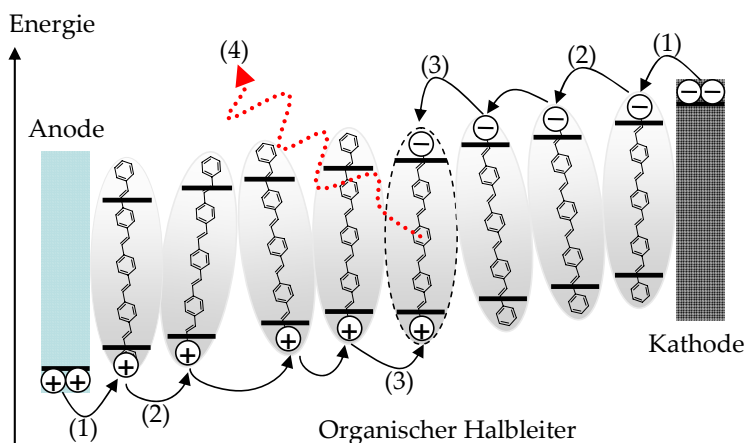


Abb. 8.2 Funktionsweise einer OLED: Injektion (1), Ladungstransport (2), Rekombination (3) und Emission von Licht (4) – Details siehe Text.

Die Balance zwischen Ladungsträger-Injektion und -Transport wirkt sich entscheidend auf die Leistungsparameter einer OLED aus. Aus diesem Grund besteht ein optimiertes Bauteil normalerweise aus zwei oder mehr organischen Funktionsschichten. Mit mehreren Funktionsschichten wird z. B. der Tatsache Rechnung getragen, dass ein organischer Halbleiter in der Regel nicht gleichzeitig ein guter Loch- und Elektronenleiter ist. Das hat bei einer SL-OLED einen entscheidenden Einfluß auf die Rekombinationszone, die sich z. B. für den Fall eines Lochleiters zur Kathode hin verschiebt. Verwendet man nun eine Schicht als Loch- und die andere als Elektronenleiter, so verschiebt sich die Rekombinationszone von den Elektroden weg in die Bulkphase. Hierdurch kann die Betriebsspannung gesenkt und gleichzeitig die Effizienz der Diode erhöht werden^[88].

Nachdem nun der prinzipielle Aufbau und die Funktionsweise einer OLED vorgestellt wurde, soll im nächsten Abschnitt die Herstellung der in dieser Arbeit verwendeten Dioden erläutert werden.

8.3 Herstellung der organischen Leuchtdioden

In dieser Arbeit wurden ausschließlich Leuchtdioden, im Folgenden als »Diode« bezeichnet, mit nur einer organischen Funktionsschicht als Modellsysteme verwendet. Der allgemeine Aufbau ist in Abbildung 8.3 zu sehen. Hierfür wurden Glassubstrate verwendet, die mit ITO beschichtet sind. Die Anodenstruktur hierfür wurde durch photo-

lithographische Strukturierung erzielt. Anschließend wurde das Glassubstrat gereinigt und ozoniert. Durch die Behandlung mit Ozon wird zum einen die Oberfläche von organischen Verunreinigungen befreit und andererseits die Austrittsarbeit der Anode erhöht^[89-91]. Im nächsten Schritt wurde zuerst die elektrische Ausgleichsschicht – Baytron® –, gefolgt vom Polymer, jeweils durch spin coating aufgebracht. Zum Fertigstellen der Diode wurde auf das so vorbereitete Substrat zuerst die Kathode (Calzium) und anschließend Aluminium (als mechanische Schutzschicht) im Hochvakuum (10^{-5} bis 10^{-6} mbar) aufgedampft. Es ist dabei wichtig, dass das Substrat direkt nach der Ozonierung in die Glove-Box eingeschleust und ab diesem Zeitpunkt nur noch unter Inertgasbedingungen oder Vakuum gehandhabt wird, da die Bauelemente empfindlich gegenüber Wasser und Sauerstoff sind^[92]. Aus diesem Grund müssen OLEDs, die unter Atmosphärenbedingungen betrieben werden, immer verkapselt werden.

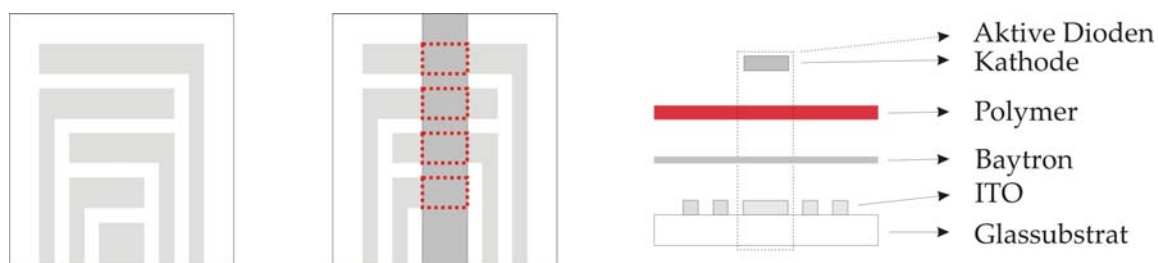


Abb. 8.3 Aufbau der in dieser Arbeit verwendeten Substrate mit jeweils 4 Leuchtdioden. Links: Photolithographisch hergestellte Struktur der ITO-Anode. Mitte: Auf die Anode und das Polymer aufgebrachte Kathode – Polymer und Baytron® weggelassen. Rechts: Gespreizte Seitenansicht des fertig gestellten Substrats.

Das so hergestellte Glassubstrat hat eine Größe von 18 mal 25 mm. Durch die Struktur der gekreuzten Elektroden entstehen auf dem Glassubstrat vier kontaktierte Bereiche, die den vier Dioden entsprechen – siehe gepunktete Bereiche in der Mitte von Abbildung 8.3. Diese haben jeweils eine Größe von 3 mal 3,3 mm, entsprechend einer Fläche von 10 mm^2 .

8.4 Charakterisierung der mit dem EHO-PPV (35) hergestellten OLEDs

Für die Basischarakterisierung der im vorherigen Abschnitt beschriebenen OLEDs werden aus dem EHO-PPV (35) Dioden mit einer Schichtdicke der organischen Funktionsschicht von 150 nm hergestellt – siehe Abbildung 8.1 und 8.3. Zur Bestimmung der elektrischen Eigenschaften der Diode wird die Kennlinie – auch als I-V-Charakteristik bezeichnet – gemessen. Hierzu wird eine Spannung an das Bauteil angelegt und sukzessive erhöht, wobei gleichzeitig der Strom gemessen wird, der durch die Diode fließt. Das Aussehen der OLED-Kennlinie kommt durch Überlagerung von mehreren in der Diode gleichzeitig ablaufenden

Prozessen zustande, was die mathematisch exakte Beschreibung erschwert. Zum Verständnis der elementaren Prozesse reicht jedoch eine qualitative Diskussion oftmals aus. So kann die in Abbildung 8.4 gezeigte Kennlinie in drei Bereiche eingeteilt werden.

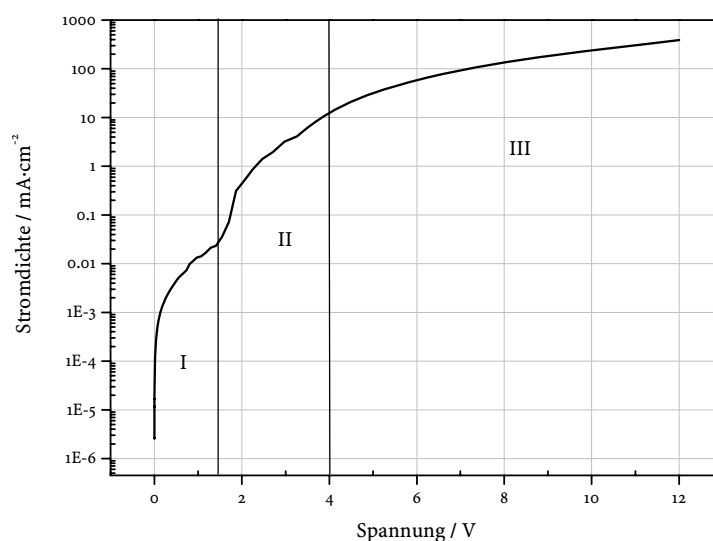


Abb. 8.4 Stromdichte – Mittelwert über alle Dioden – als Funktion der Spannung für eine OLED mit EHO-PPV (35) als Emitterschicht.

Der Bereich I wird als Ohmscher Bereich bezeichnet, da der gemessene Strom direkt proportional zur angelegten Spannung ist – in einer linearen Auftragung ist die Steigung gleich 1. Streng genommen kann dies jedoch nur dann der Fall sein, wenn an den Kontakten Elektrode/Polymer keine Injektionsbarriere vorliegt, was selten gegeben ist. Vielmehr handelt es sich hierbei um ein komplexes Zusammenspiel von Ladungsträgerinjektion, -drift und -diffusion, das sich in der Summe makroskopisch wie ein Ohmscher Ladungstransport verhält. Die bereits in Kapitel 1.2 erwähnte Tatsache, dass in halbleitenden Polymeren typischerweise eine intrinsische Ladungsträgerdichte von 1 cm^{-3} vorliegt, ist ebenfalls nicht mit einem Ohmschen Transport vereinbar. Dementsprechend muss die für den Stromtransport notwendige Ladungsträgerdichte in polymeren Halbleitern erst über die Kontakte aufgebaut werden.

Nach dem Übergangsbereich II geht die Kennlinie in den Betriebsbereich – Bereich III – der Diode über. In diesem Bereich ist die angelegte Spannung nun groß genug, damit ein nennenswerter Ladungstransport stattfinden kann. Der Betriebsbereich kann bei höheren Spannungen injektions- oder raumladungsbegrenzt sein. Der erste Fall dominiert, wenn ein schlechter Elektrode/Polymer-Kontakt vorliegt und dadurch die Injektion erschwert ist. Liegt ein guter Kontakt zwischen den Grenzflächen vor, so werden an den Elektroden durch die höhere Spannung immer mehr Ladungsträger in die organische Funktionsschicht injiziert. Diese bilden jeweils eine Raumladung aus, die dem von außen angelegten elektrischen Feld entgegengesetzt ist. Dadurch kann das angelegte elektrische Feld so weit abgeschirmt werden, dass dieses an den Elektroden null wird.

Als nächstes wurde aus den mit der GILCH-Polymerisation hergestellten Dioden mittels einer über dem Substrat angebrachten Fotodiode die Lichtmenge pro Flächeneinheit – Leuchtdichte – gemessen, die aus der Diode als Funktion der angelegten Spannung emittiert wird.

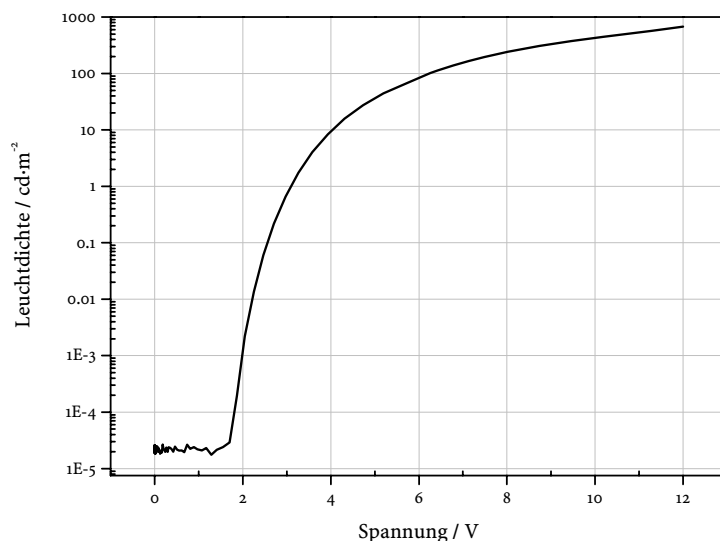


Abb. 8.5 Leuchtdichte – Mittelwert über alle 4 Dioden – als Funktion der Spannung für eine OLED mit EHO-PPV (35) als Emitterschicht.

Aus Abbildung 8.5 ist ersichtlich, dass die Diode ungefähr ab einer angelegten Spannung von 1.7 Volt zu leuchten beginnt. Bei höheren Spannungen als 1.7 Volt steigt die Leuchtdichte stark an, wobei bei 12 Volt eine Leuchtdichte von 656 cd·m⁻² erreicht wird. Es ist weiterhin zu sehen, dass bei immer höheren Spannungen nicht proportional mehr Licht aus der Diode erzeugt werden kann – die Leuchtdichte läuft langsam in eine Sättigung hinein. Das liegt unter anderem daran, dass das durch die Elektroden generierte elektrische Feld immer größer wird und dadurch irgendwann die Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Ladungsträgern überwunden werden kann, was sich negativ auf die Rekombinationswahrscheinlichkeit der Ladungsträger auswirkt – diese können dadurch aneinander vorbei laufen.

Abschließend wurde noch die Lebensdauer für diese Dioden und das Alterungsverhalten untersucht. Die Dioden können hierfür entweder bei konstantem Strom oder bei konstanter Spannung betrieben werden, was als strom- bzw. spannungsgesteuert bezeichnet wird. In der Regel wird der stromgesteuerte Modus bevorzugt, da die Diode unter diesen Bedingungen gleichmäßiger belastet wird. Für die Messung wurden die Parameter so gewählt^[46], dass durch die Diode ein konstanter Strom von 50 mA·cm⁻² fließt. Hierfür muss eine Spannung von 5.7 Volt angelegt werden, was aus der Kennlinie ersichtlich ist – siehe Abbildung 8.4. Aus diesem Wert ergibt sich wiederum, dass die Lebensdauer-messung mit einer Anfangsleuchtdichte von 65 cd·m⁻² – Abbildung 8.5. – gestartet wird. Die Lebensdauer – also diejenige Zeit, bis die Anfangsleuchtdichte auf die Hälfte abgefallen ist – kann aus der Abbildung 8.6 bestimmt werden. Aus dieser lässt sich für die Dioden eine

Lebensdauer zwischen 2 und 20 Minuten ablesen. Innerhalb dieses Zeitraums fällt die Leuchtdichte sehr stark ab, wobei die Spannung hierzu parallel ebenfalls sehr schnell ansteigt, um den Stromfluss durch die Dioden konstant zu halten – siehe Spreizung in Abbildung 8.6. Das bedeutet, dass am Anfang der Lebensdauerermessung offensichtlich Prozesse stattfanden, die die Dioden sehr schnell altern ließen. Der sich anschließende, deutlich langsamere Abfall der Leuchtdichte bzw. Anstieg der Spannung könnte darauf hindeuten, dass die Ermüdung für den folgenden Zeitraum nach einem anderen Mechanismus vonstatten geht. Denkbar wäre beispielsweise eine allmähliche Zerstörung der Polymermatrix. Welche Prozesse nun letztendlich für das schnelle Versagen dieser ersten getesteten Dioden verantwortlich waren, lässt sich an dieser Stelle nicht beantworten. Allerdings kann ausgeschlossen werden, dass die Dioden durch das so genannte katastrophale Bauteilversagen – Kurzschluss – ausgefallen sind. Dies hätte sich durch ein abruptes Absinken der Spannung bzw. der Leuchtdichte auf den Wert nahe Null bemerkbar gemacht.

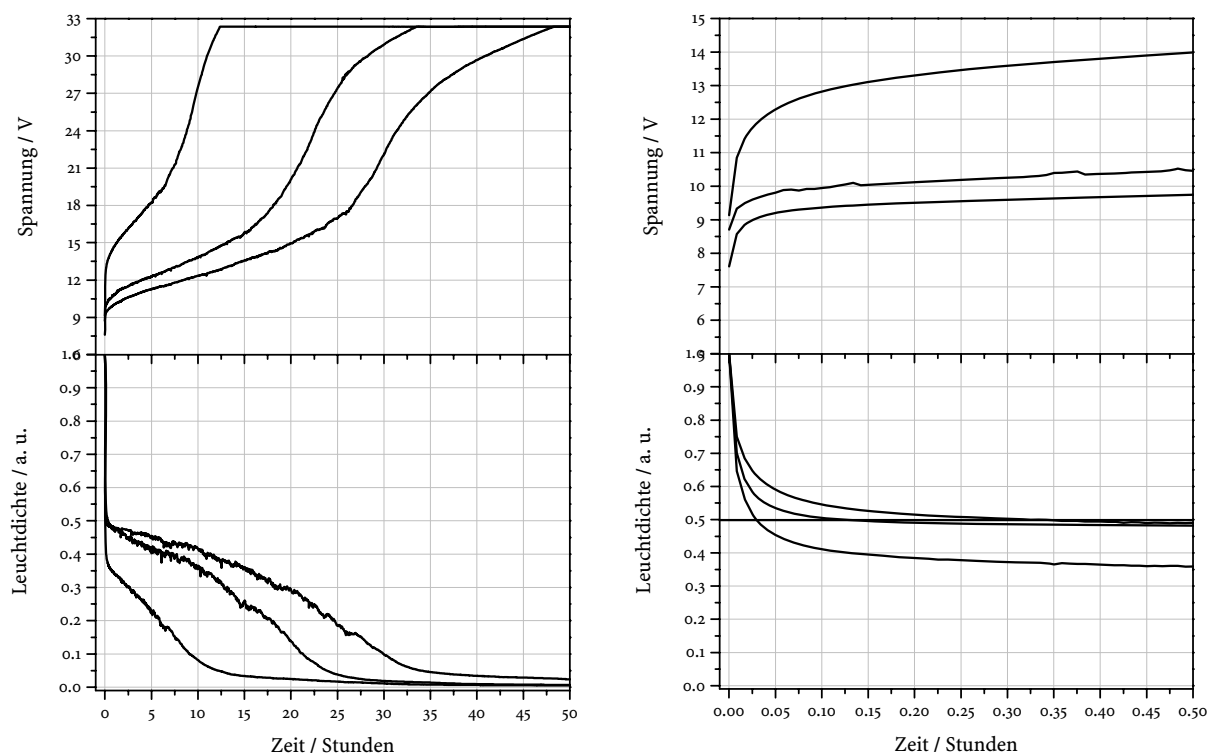


Abb. 8.6 Lebensdauerermessung (links) bei einer konstanten Stromdichte von $50 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ für OLEDs mit dem EHO-PPV (35) als Emitterschicht. Rechts: Spreizung zur Bestimmung der exakten Lebensdauer. Oben ist die angelegte Spannung und unten die auf die Anfangsleuchtdichte normierte Leuchtdichte als Funktion der Betriebszeit gezeigt.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die ersten Dioden mit EHO-PPV (35) als Emittiermaterial den Anforderungen für den Bau eines kommerziellen Displays bei weitem noch nicht gerecht wurden. Abgesehen von der geringen Lebensdauer betrug die Leuchtdichte bei 5,7 Volt lediglich $65 \text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$. Dieser Wert lag um mindestens eine Größenordnung unter der Leuchtdichte von kommerziellen Displays – hier liegt die Leuchtdichte typischerweise bei $500 \text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$.

Nach diesem Befund stellte sich die Frage, wie es zu der schlechten Leistungsfähigkeit des EHO-PPVs (35) in den OLEDs gekommen war bzw. wie das Polymer und somit die Lebensdauer der Bauteile verbessert werden kann. In diesem Zusammenhang wurde bereits in Kapitel 3.3 diskutiert, dass konstitutionelle Abweichungen von der regulären Wiederholungseinheit des *all-trans*-konfigurierten PPV die Leistungsfähigkeit bzw. die Lebensdauer von organischen Leuchtdioden erheblich beeinträchtigen könnten. Dementsprechend war es notwendig, sich Gedanken über diesen Aspekt zu machen, um dann durch eine entsprechende Modifikation der Polymerisationsbedingungen oder des Monomers die Eigenschaften des EHO-PPVs (35) zu verbessern. Diese Betrachtung ist Gegenstand des folgenden Kapitels.

8.5 Einfluss von Defektstrukturen auf die Lebensdauer von OLEDs: Restbromgehalt im EHO-PPV (35)

Zum Einfluss von Defektstrukturen auf die Lebensdauer von organischen Leuchtdioden sind in der Literatur bereits einige wenige Arbeiten erschienen. Am bekanntesten ist der TBB-Defekt, der bereits mehrfach erwähnt wurde. In Kapitel 3.3 wurde ein weiterer Defekt vorgestellt. Hierbei handelt es sich um $\text{CH}_2\text{-CHBr}$ -Gruppen, die nach beendeter Polymerisation durch eine unvollständige Zweiteliminierung von Bromwasserstoff noch im Polymerrückgrad verbleiben und sich gemäß JOHANSSON *et al.*^[49] negativ auf die Photolumineszenzeffizienz auswirken können. Allerdings kann nicht mit Sicherheit davon ausgegangen werden, dass es sich auch tatsächlich um genau diese Defektstruktur handelt, da das Strukturelement, welches für die Abnahme der Photolumineszenzeffizienz verantwortlich war, nicht bestimmt wurde.

Um den Effekt des Restbromgehalts näher zu untersuchen, wurde eine PPV-Synthese unter Standardbedingungen durchgeführt und nach definierten Zeitpunkten – 3, 6, 50 und 96 Stunden – Proben entnommen. Diese wurden ebenfalls nach der Standardvorschrift aufgearbeitet und anschließend in OLEDs getestet. Durch diese Studie sollte untersucht werden, ob sich der im Polymer verblieben Restbromgehalt auf die Leistungsfähigkeit der Dioden auswirkt. Hierzu wurden im Rahmen der Basischarakterisierung zuallererst die Kennlinien für die Polymerproben mit unterschiedlicher Syntheszeit bestimmt, was in Abbildung 8.7 zu sehen ist.

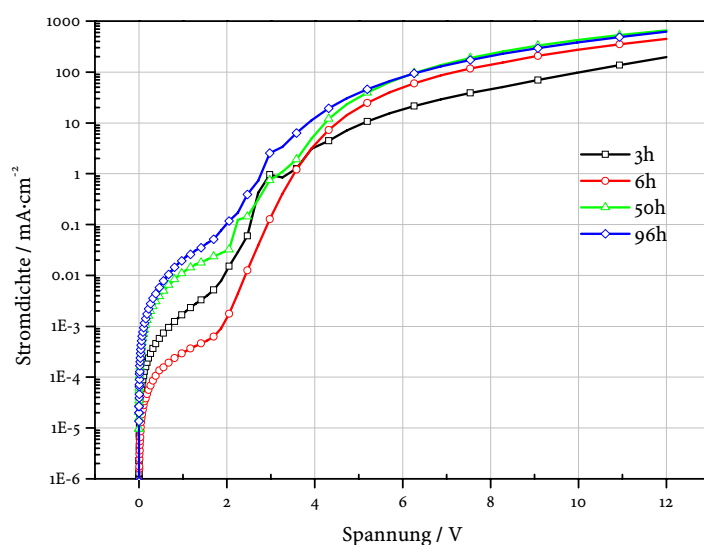


Abb. 8.7 Stromdichte als Funktion der Spannung und der Syntheszeit für das EHO-PPV (35).

Aus dem Vergleich der Kennlinien ist deutlich erkennbar, dass bei gleicher Spannung die Erhöhung der Syntheszeit von 3 auf 96 Stunden dazu führt, dass – erstens – erheblich mehr Strom – ein Faktor von 5 – durch die OLEDs fließt und die I-V-Charakteristik – zweitens – in der Reihenfolge 3, 6, 50 und 96 Stunden immer besser wird. Allerdings bewirkt eine Erhöhung der Syntheszeit von 50 auf 96 Stunden nur noch eine Verbesserung im Spannungsbereich zwischen 0 bis 5 Volt. Bei höheren Spannungen fließt annähernd derselbe Strom durch die Dioden. Da bereits die Kennlinien zeigten, dass die Verlängerung der Syntheszeit mit einer wesentlich besseren Leistungsfähigkeit der OLEDs einherging, war derselbe Trend für die Leuchtdichte- und die Lebensdauer-Messung zu erwarten.

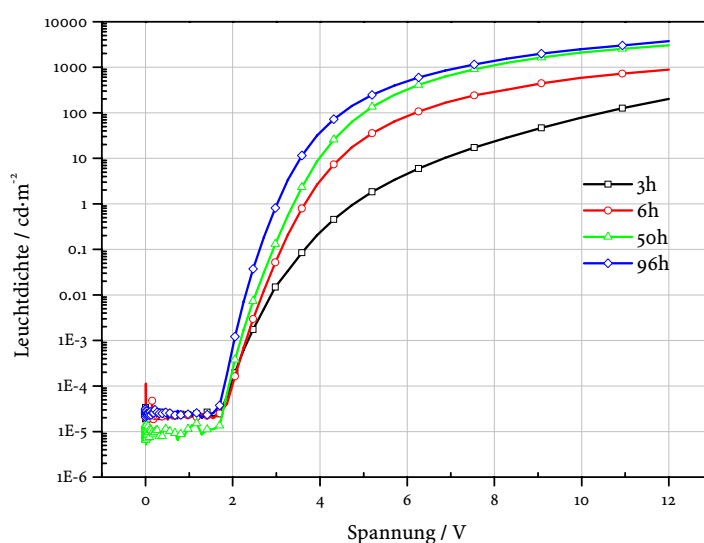


Abb. 8.8 Leuchtdichte als Funktion der Spannung und der Syntheszeit für das EHO-PPV (35).

Auch bei der Leuchtdichte zeigte sich, dass die Polymerproben mit längerer Reaktionszeit zu einer wesentlich besseren Leistungsfähigkeit der Dioden führten. So konnte durch die Verlängerung der Syntheszeit von 6 auf 96 Stunden bei gleicher Spannung durchschnittlich etwa 15-mal soviel Licht aus den OLEDs ausgekoppelt werden. Abschließend erfolgte die Lebensdauerermessung unter identischen Bedingungen wie in Abbildung 8.6 gezeigt. Hierfür war es notwendig, eine Spannung von 8.1, 6.0, 5.4 und 5.3 Volt für die Dioden mit einer Syntheszeit von 3 bis 96 Stunden anzulegen. Dies entsprach einer Anfangsleuchtdichte von 25, 86, 180 und 285 $\text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$.

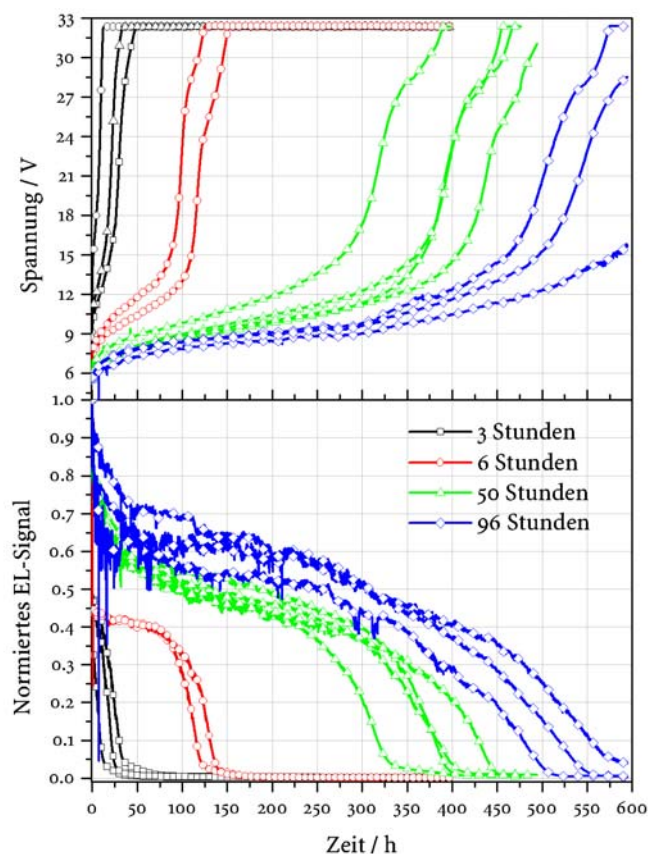


Abb. 8.9 Lebensdauerermessung bei einer konstanten Stromdichte von $50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ für OLEDs mit dem EHO-PPV (35) als Emitterschicht. Oben ist die angelegte Spannung und unten die auf die Anfangsleuchtdichte normierte Leuchtdichte als Funktion der Betriebszeit gezeigt.

In Abbildung 8.9 ist sehr gut der qualitative Verlauf des Ermüdungsverhaltens von PPV-basierten OLEDs zu sehen. Die Spannung steigt im Laufe der Messungen an, wobei parallel das Abfallen der Leuchtdichte beobachtet wird. Auffällig ist hierbei, dass sich beides für längere Syntheszeiten des Polymers weniger stark bemerkbar macht. So führt bereits eine Verdoppelung der Syntheszeit von 3 auf 6 Stunden zu einer erheblichen Verbesserung der Leistungsfähigkeit der Dioden. Die Leuchtdichte für das PPV 35 mit 6 Stunden Syntheszeit fällt deutlich langsamer über die Zeit hinweg ab. Weiterhin ist besonders auffällig, dass eine

Verlängerung der Syntheszeit auf 50 Stunden mit einer signifikanten Erhöhung der Lebensdauer einhergeht. Diese liegt zwischen 75 und 175 Stunden und lässt sich durch eine weitere Verdoppelung der Syntheszeit nochmals auf 250 bis 310 Stunden steigern. Somit konnten durch eine Verlängerung der Syntheszeit Dioden gebaut werden, die um mehrere Größenordnungen länger gelebt haben als die ersten mit dem PPV 35 gebauten Dioden – siehe Abbildung 8.6. Daraus wird deutlich, dass die Syntheszeit einen großen Einfluss auf die Lebensdauer von Polymer-basierten Leuchtdioden hat.

Im letzten Abschnitt konnte eindrucksvoll gezeigt werden, dass eine im Vergleich zur Standardvorschrift verlängerte Reaktionszeit tatsächlich mit einer längeren Lebensdauer der getesteten OLEDs einhergeht. Im nächsten Schritt sollte nun überprüft werden, ob die längere Lebensdauer der Dioden – wie vermutet – auch tatsächlich mit dem im Polymerrückgrat verbliebenem Restbromgehalt korreliert. Um diesen Punkt zu klären, wurde eine Brom-Elementaranalyse für die PPV-Proben mit einer Syntheszeit von 3, 6 und 50 Stunden durchgeführt, um herauszufinden, wie sich der Restbromgehalt in Abhängigkeit der Reaktionszeit verändert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

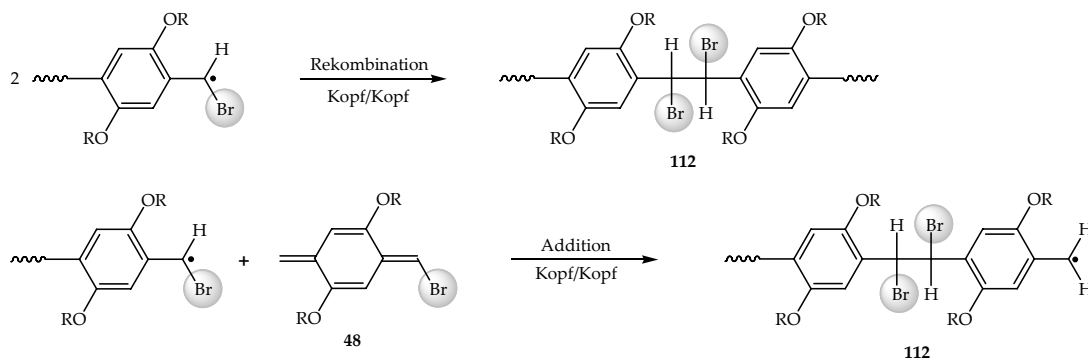
Tab. 3 Restbromgehalt in Abhängigkeit der Syntheszeit im PPV 35.

Probe / Stunden	Bromgehalt / %	Nachweisgrenze / %
3	0.27	0.011
6	0.086	0.0035
50	0.048	0.003

Aus Tabelle 3 ist ersichtlich, dass der im Polymerrückgrat verbleibende Anteil an Brom mit fortschreitender Syntheszeit sukzessive auf 0.048 % abnimmt. Daraus folgt – in der Reihenfolge zunehmender Reaktionszeit –, dass in jeder 82ten, 260ten und 462ten Wiederholungseinheit ein Bromatom im Polymer verbleibt.

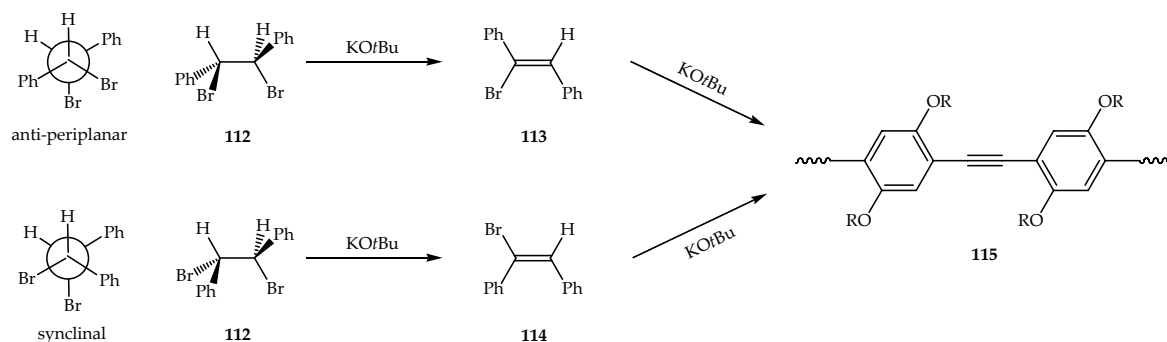
Abgesehen von dem Ergebnis, dass sich der Restbromgehalt offensichtlich direkt negativ auf die Leistungsfähigkeit von OLEDs auswirkt, stellt sich an dieser Stelle die noch viel grundlegendere Frage, warum nach 50 Stunden Reaktionszeit immer noch 0.048 % Brom im Polymer vorhanden ist. Eigentlich würde man erwarten, dass die Zweiteliminierung von HBr aus dem Precursor-PPV vollständig abläuft, denn – erstens – konnte in Kapitel 6.8 gezeigt werden, dass die GILCH-Polymerisation bereits nach wenigen Minuten beendet ist. Zweitens handelt es sich nicht um eine Gleichgewichtsreaktion, da das während der Polymerisation gebildete Kaliumbromid in THF unlöslich ist und – drittens – ist die Base Kalium-*tert.*-butanolat im Überschuss vorhanden. Daher ist es mehr als fragwürdig, dass der mit der Elementaranalyse bestimmte Restbromgehalt in Form von $\text{CH}_2\text{-CHBr}$ -Gruppen im Polymer verbleibt. Es ist viel wahrscheinlicher, dass das Brom in einer bisher noch nicht bedachten Defektstruktur vorliegt, aus der dieses – im Vergleich zur

regulären Zweiteliminierung – nur sehr langsam durch Reaktion mit der Base Kalium-*tert.*-butanolat eliminiert werden kann. Hierzu wäre beispielsweise die in Schema 8.1 gezeigte Defektstruktur **112** denkbar. Diese kann auf zwei Wegen gebildet werden. Entweder durch eine Kopf-Kopf-Rekombination von zwei radikalischen Kettenenden oder durch eine Kopf-Kopf-Addition des *p*-Chinodimethans **48** an eine wachsende Polymerkette.



Schema 8.1 Bildung von Defektstrukturen, die Brom enthalten.

Unabhängig davon, wie die Defektstruktur **112** mechanistisch gebildet wird, ist der entscheidende Punkt vielmehr der, wie schnell bzw. ob die sich anschließende zweifache Eliminierung zum Alkin **115** quantitativ abläuft. Hierfür sind, wie in Schema 8.2 gezeigt, zwei Möglichkeiten zu diskutieren.



Schema 8.2 Mechanismus der Eliminierung zum Alkin **115** ausgehend von **112** über die beiden Alkenylbromide **113** und **114** als Zwischenstufe.

Die Eliminierung kann entweder aus der anti-periplanaren oder synclinalen Konformation von **112** erfolgen. Es handelt sich hierbei um die beiden energetisch günstigsten Konformere – syn-periplanar und anticlinal liegen energetisch höher und werden daher bei der folgenden Diskussion nicht berücksichtigt –, wobei das anti-periplanare Konformer unter der Annahme, dass die sterischen Abstoßung der Phenylringe entscheidend ist, wiederum energetisch am niedrigsten liegt. Dementsprechend wird die anti-Eliminierung von **112** zum Alkenylbromid **113** gegenüber der zu **114** dominieren. Allerdings ist die Geschwindigkeit, mit der die beiden Alkenylbromide gebildet werden, für beide Fälle identisch. Der

entscheidende Unterscheid liegt in der Geschwindigkeit der Zweiteliminierung zum Alkin **115**. Das Alkenylbromid **113** liegt in der (*Z*)-Konfiguration vor und wird in Folge einer anti-Eliminierung in das Alkin **115** überführt. Für das Alkenylbromid **114** ist dies aufgrund der (*E*)-Konfiguration der Doppelbindung nicht möglich. In diesem Fall verläuft die Eliminierung über eine syn-Eliminierung, die in der Regel langsamer als die anti-Eliminierung abläuft. Daraus folgt, dass ein gewisser Anteil von **112** aus der synclinalen Konformation durch eine syn-Eliminierung in das Alkin **115** überführt wird, was sehr wahrscheinlich dazu führt, dass selbst nach einer Synthesezeit von 50 Stunden immer noch Brom in Form der Defektstruktur **114** im Polymerrückgrat von **35** vorhanden ist.

8.6 Vergleich von EHO-PPV (**35**) mit OC₁C₁₀-PPV (**116**)

Im vorherigen Abschnitt konnte gezeigt werden, dass sich der im Polymer verbliebene Restbromgehalt im PPV **35** empfindlich auf die Leuchtdichte und Lebensdauer von OLEDs auswirkt. Um einen Eindruck davon zu bekommen, wie gut das in dieser Arbeit synthetisierte Emitttermaterial im Vergleich zu einem kommerziell erhältlichen Material ist, wurde das PPV **35** mit dem OC₁C₁₀-PPV (**116**), das von der Firma Covion Organic Semiconductors GmbH (jetzt Merck OLED Materials GmbH) bezogen wurde, verglichen. Dies ist im Folgenden beschrieben.

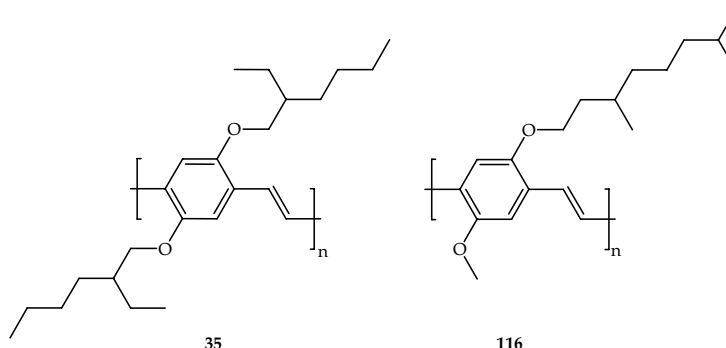


Abb. 8.10 Strukturformeln der Wiederholungseinheit von EHO-PPV (**35**) und OC₁C₁₀-PPV (**116**) von Covion.

Möchte man die Leuchtdichte eines PPVs mit der eines anderen Polymers vergleichen, ist zu berücksichtigen, dass es sich bei der SI-Einheit Candela um eine physiologische Lichteinheit handelt. Der gemessene Wert für die Leuchtdichte hängt somit von der Empfindlichkeit des menschlichen Auges ab – diese hat ihr Maximum bei einer Wellenlänge von 555 nm. Aus diesem Grund können nur Polymere direkt miteinander verglichen werden, die in einem ähnlichen Wellenlängenbereich emittieren.

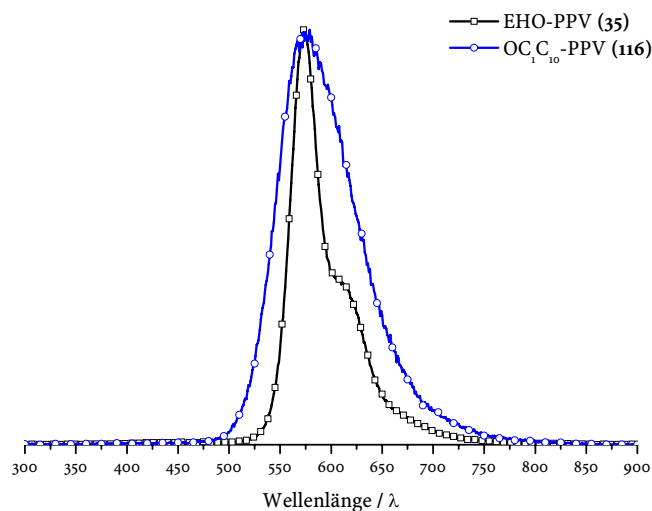


Abb. 8.11 Elektrolumineszenzspektrum von EHO-PPV (35) und OC₁C₁₀-PPV (116).

In Abbildung 8.11 sind die Elektrolumineszenzspektren des EHO-PPV (35) und OC₁C₁₀-PPV (116) gezeigt. Aus dieser ist ersichtlich, dass sich das Emissionsspektrum von 35 insgesamt über einen Wellenlängenbereich von 530 bis 700 nm erstreckt. Dadurch liegt der visuelle Farbeindruck bei orange. Der Emissionsbereich des OC₁C₁₀-PPV (116) ist im Vergleich hierzu deutlich breiter und etwas rotverschoben. Weiterhin ist deutlich zu erkennen, dass das Emissionsmaximum für beide Polymere im gelben Spektralbereich bei 573 nm liegt. Aus diesem Grund wurde das OC₁C₁₀-PPV (116) als Referenz für den im folgenden Abschnitt diskutierten Vergleich ausgewählt.

Im Folgenden sollte das bisher beste PPV 35 mit einer Syntheszeit von 96 Stunden mit dem OC₁C₁₀-PPV (116) verglichen werden. Hierzu erfolgte analog der bisherigen Vorgehensweise die Charakterisierung der Dioden über die Kennlinien, die Leuchtdichte und die Lebensdauerermessung. Der Vergleich der Kennlinien ist in Abbildung 8.12 zu sehen.

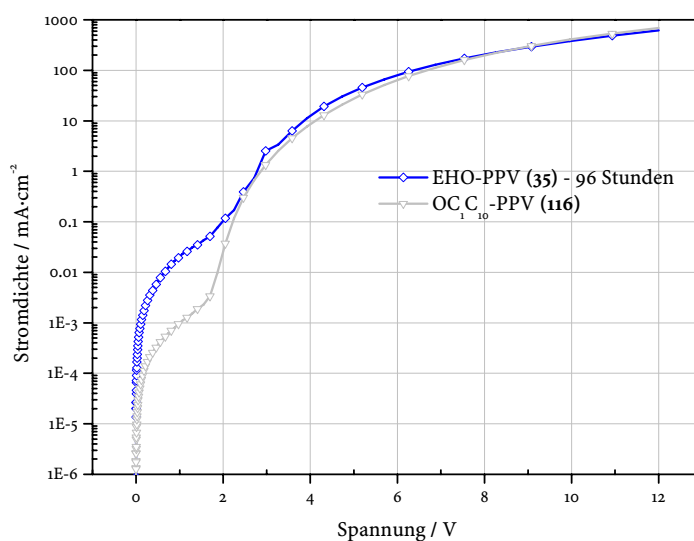


Abb. 8.12 Stromdichte als Funktion der Spannung und der Syntheszeit für das EHO-PPV (35) und OC₁C₁₀-PPV (116) als Referenz.

In Abbildung 8.12 ist zu erkennen, dass sich die Kennlinien für die beiden PPVs **55** und **116** nur marginal unterscheiden. Für dieselbe angelegte Spannung erhält man jeweils einen annähernd identischen Stromfluss durch die OLED. Lediglich für Spannungen unterhalb 2,5 Volt unterscheiden sich die Kennlinien. Dieser Bereich ist jedoch für den Betrieb der Diode irrelevant. Viel wichtiger ist die Information, wie viel Licht bei identischer Spannung aus den Dioden ausgekoppelt werden kann, also die Leuchtdichte als Funktion der Spannung.

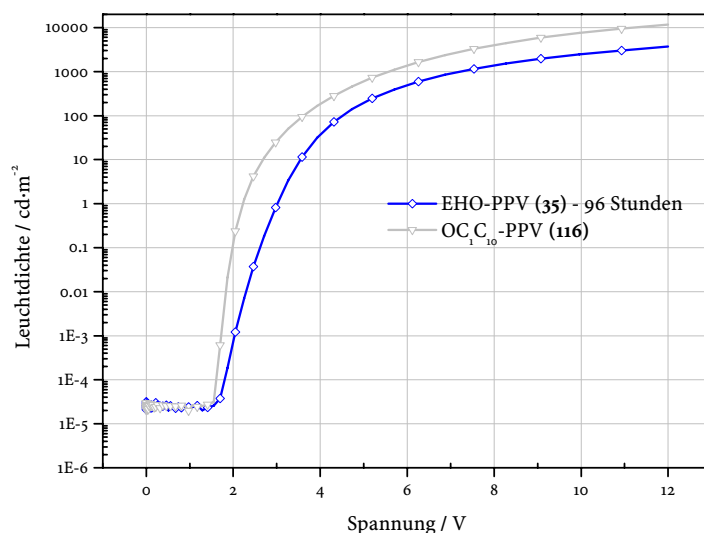


Abb. 8.13 Leuchtdichte – Mittelwert über alle 4 Dioden – als Funktion der Spannung und der Syntheszeit für das EHO-PPV (**35**) und OC₁C₁₀-PPV (**116**) als Referenz.

Aus Abbildung 8.13 ist erkennbar, dass die Leuchtdichte bei identischer Spannung für das OC₁C₁₀-PPV (**116**) deutlich größer ist als für das EHO-PPV (**35**). So erhält man beispielsweise bei 7 Volt für das PPV **35** mit einer Syntheszeit von 96 Stunden eine Leuchtdichte von 1.000 und für das OC₁C₁₀-PPV (**116**) eine von 2.700 cd·m⁻². Bei dem OC₁C₁₀-PPV (**116**) handelt es sich dementsprechend um das effizientere Polymer, da bei gleichem Stromfluss durch die OLEDs etwa 170 % mehr Licht aus den Dioden ausgekoppelt werden kann. Davon abgesehen entsprechen beide Werte schon sehr gut den in Kapitel 1 angesprochenen Anforderungen an eine OLED für den kommerziellen Einsatz.

Abschließend erfolgte die Messung der Lebensdauer für das EHO-PPV (**35**) – Syntheszeit 96 Stunden – und das OC₁C₁₀-PPV (**116**). Hierzu konnte aus den Stromdichte-Leuchtdichte-Spannungs-Kennlinien der OLEDs – siehe Abbildung 8.12 und 13 – entnommen werden, dass für den Betrieb der Dioden bei einem konstanten Stromfluss von 50 mA·cm⁻² eine Spannung von 5,3 Volt für das EHO-PPV (**35**) und 5,7 Volt für das OC₁C₁₀-PPV (**116**) angelegt werden musste. Dies entsprach jeweils einer Anfangsleuchtdichte von 280 bzw. 1.130 cd·m⁻².

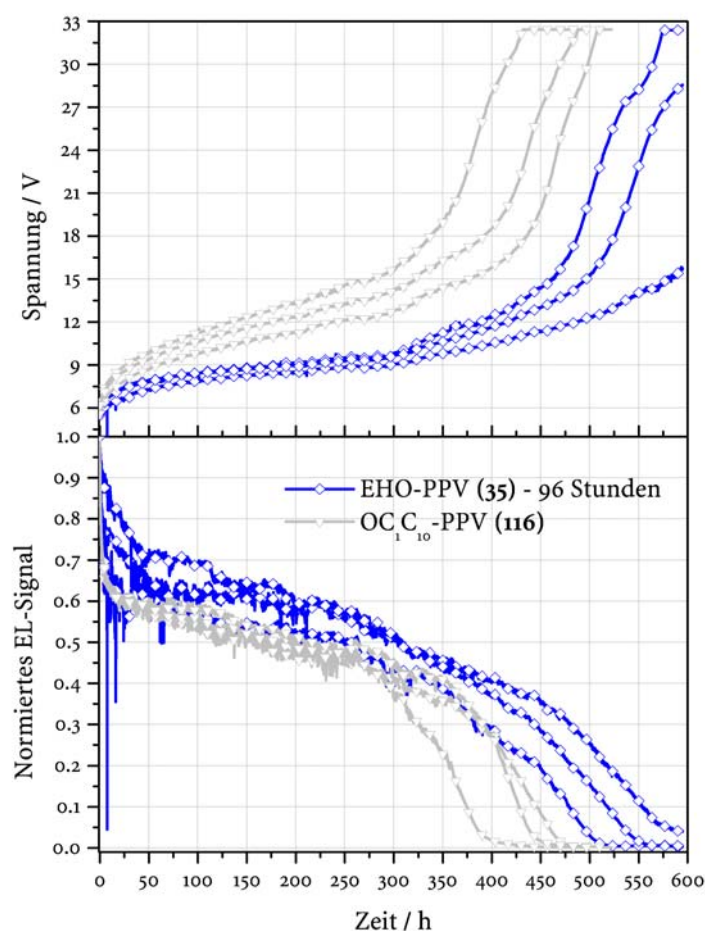


Abb. 8.14 Vergleich der Lebensdauerermessungen bei einer konstanten Stromdichte von $50 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ des EHO-PPVs (35) mit dem OC₁C₁₀-PPV (116). Oben ist die angelegte Spannung und unten die auf die Anfangsleuchtdichte normierte Leuchtdichte als Funktion der Betriebszeit gezeigt.

In Abbildung 8.14 ist der Vergleich der Lebensdauerermessungen zwischen dem EHO-PPV (35) mit einer Syntheszeit von 96 Stunden und dem OC₁C₁₀-PPV (116) von Covion gezeigt. Man kann deutlich erkennen, dass die Lebensdauer von 35 über der von 116 liegt. Im vorliegenden Fall lag die Lebensdauer für das PPV 35 mit 250 bis 310 Stunden im Durchschnitt 105 Stunden über der des OC₁C₁₀-PPVs (116) – 150 bis 200 Stunden. Daraus folgt, dass die Lebensdauer für das EHO-PPV (35) unter identischen Testbedingungen etwas höher als die des kommerziell erworbenen PPV 116 ist.

Durch den Vergleich aller in Kapitel 8 vorgestellten Experimente stellten sich abschließend zwei weitere Fragen: Erstens, warum wirkt sich der im Polymer verbliebene Restbromgehalt so drastisch auf die Leistungsfähigkeit von den getesteten OLEDs aus und – zweitens –, wie kann die Tatsache erklärt werden, dass Dioden, die aus dem PPV 116 gebaut wurden, mehr als doppelt so hell geleuchtet haben, wie diejenigen mit dem PPV 35 als Emitttermaterial. Diese Diskussion ist Gegenstand des nachfolgenden Kapitels.

8.7 Diskussion der Bauteileigenschaften für das EHO-PPV (35) im Vergleich zu dem OC₁C₁₀-PPV (116)

In diesem Abschnitt soll zunächst der Frage nachgegangen werden, warum sich der Restbromgehalt so stark auf die Leistungsfähigkeit der OLEDs auswirkte. Hierzu ist durch einen Vergleich der Stromdichte als Funktion der angelegten Spannung aus Abbildung 8.7 für die PPVs mit den unterschiedlichen Synthesenzeiten von 3 bis 96 Stunden ersichtlich, dass die Menge an Ladungsträgern, die durch das Bauteil getrieben werden können, von der Menge an im Polymer verbliebenen Brom-Defektstrukturen wie z. B. 112 abhängt. Dieses Verhalten kann direkt als Hinweis darauf gewertet werden, dass der Ladungstransport für die einzelnen PPV-Proben unterschiedlich effektiv ist. Hiermit ist die Beweglichkeit, im vorliegenden Fall die Lochbeweglichkeit, gemeint. Diese ist für PPVs in der Regel um mehrere Größenordnungen größer als die Elektronenbeweglichkeit^[93]. Daher erwartet man für die getesteten PPVs einen größeren Unterschied in der Lochbeweglichkeit. Aus diesem Grund wurde für das EHO-PPV (35) – 3 und 96 Stunden Synthesezeit – und das OC₁C₁₀-PPV (116) als Vergleich die Lochbeweglichkeit μ in Abhängigkeit des elektrischen Feldes mit der Methode der TOF (engl. time of flight) bestimmt^[94]. Nach BÄSSLER *et al.*^[95] ist die Beweglichkeit μ proportional zum Exponent aus der Wurzel des elektrischen Feldes – $\exp((E)^{1/2})$. Dementsprechend erhält man durch eine Auftragung des Logarithmus der Beweglichkeit μ gegen die Wurzel aus dem elektrischen Feld eine lineare Abhängigkeit, wie in Abbildung 8.15 gezeigt. Die Messwerte für die Lochbeweglichkeiten entsprechen einer angelegten Spannung zwischen 1.2 und 10.5 Volt und liegen somit im selben Bereich wie die in diesem Kapitel vorgestellten Experimente.

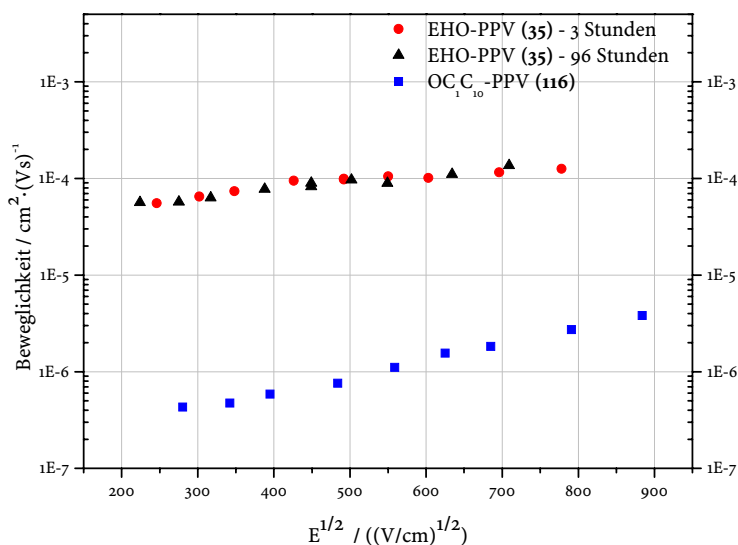


Abb. 8.15 Lochbeweglichkeit μ in Abhängigkeit der Wurzel des angelegten elektrischen Feldes für das PPV (35) mit einer Synthesezeit von 3 und 96 Stunden und das OC₁C₁₀-PPV (116).

Aus Abbildung 8.15 ist deutlich erkennbar, dass sich die Lochbeweglichkeit in Abhängigkeit der Synthesezeit für das EHO-PPV (35) nicht ändert. Aus diesem Befund kann geschlossen werden, dass das im Polymer verbliebene Brom keine Ladungsträgerfalle für Löcher darstellt. Weiterführende Untersuchungen von FLEISSNER^[96] haben in diesem Zusammenhang gezeigt, dass die im Polymer verbliebenen Brom-Defektstrukturen wahrscheinlich als Elektronenfallen in den Ladungstransport involviert sind, was jedoch noch nicht abschließend geklärt ist. Weiterhin ist in Abbildung 8.15 besonders auffällig, dass die Lochbeweglichkeit für das EHO-PPV (35) bei identischer Feldstärke um zwei Größenordnungen größer als die des OC₁C₁₀-PPVs (116) ist. Die mit der TOF bestimmte Lochbeweglichkeit von dem EHO-PPV (35) ist mit Werten von rund $10^{-4} \text{ cm}^2(\text{Vs})^{-1}$ für polymere Halbleiter verhältnismäßig hoch. Im Vergleich hierzu wurde beispielsweise für das MEH-PPV (5) über eine Lochbeweglichkeit von $3 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2(\text{Vs})^{-1}$ berichtet^[97]. Daraus folgt, dass die deutlich erhöhte Lochbeweglichkeit offensichtlich dafür verantwortlich ist, dass mit dem PPV 35 verhältnismäßig kleine Absolutwerte in der Leuchtdichte im Vergleich zu anderen polymeren Halbleitern erzielt werden. Die hohe Lochbeweglichkeit des hier untersuchten EHO-PPVs (35) wird hierbei – im Gegensatz zu dem OC₁C₁₀-PPVs (116) und MEH-PPV (5) – durch die symmetrischen lateral gebundenen Seitenketten verursacht. Diese bedingen eine verringerte Unordnung und führen somit zu einer erhöhten Ladungsträgerbeweglichkeit im amorphen Polymer^[98]. Mit der hohen Ladungsträgerbeweglichkeit aufgrund der geringeren Unordnung geht ebenfalls eine erleichterte Diffusion der Exzitonen einher, was dazu führt, dass Exzitonen aus einem größeren Bereich der Rekombinationszone zur Kathode hin diffundieren und dort nicht-strahlend zerfallen^[99] können. Dies führt zu einer verringerten Lichtausbeute des PPVs 35 gegenüber dem kommerziellen PPV 116.

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit war in zwei Hauptteile gegliedert. Zum einen sollte der »Mechanismus« der GILCH-Polymerisation aufgeklärt werden, und andererseits das »Ermüdungsverhalten« der mit der GILCH-Route synthetisierten PPVs in OLEDs untersucht werden.

Zur Aufklärung des Mechanismus wurden die beiden Modellmonomere **36** und **37** synthetisiert. Es handelt sich hierbei um sehr reaktive Monomere mit zwei Brom-Abgangsgruppen. Durch *in-situ*-NMR-Experimente bei -80 °C konnte gezeigt werden, dass die beiden Monomeren **36** und **37** vollständig und ohne gleichzeitig schon einsetzende Polymerisation zu den entsprechenden *p*-Chinodimethanen **48** und **49** umgesetzt werden können. Im nächsten Schritt war es daher möglich, das *p*-Chinodimethan **48** im Spektrometer kontrolliert durch Erwärmen der Probe zum PPV **35** zu polymerisieren und diesen Vorgang spektroskopisch zu verfolgen. Durch dieses Experiment konnte zum einen gezeigt werden, dass die Polymerisation bereits bei - 65 °C beginnt und andererseits, dass parallel zur sukzessiven Abnahme des *p*-Chinodimethans **48** keine weiteren Zwischenstufen involviert sind. Daraus folgte, dass das *p*-Chinodimethan **48** das »eigentliche Monomer« in der GILCH-Polymerisation ist.

Durch ESR-Experimente konnte gezeigt werden, dass es nicht möglich ist, während der Polymerisation die Struktur des aktiven Kettenendes direkt nachzuweisen. Dieses Problem konnte jedoch durch die Verwendung von so genannten Spinfallen – PBN (**53**) und DMPO (**54**) – gelöst werden: Die hiermit entstandenen Addukte wiesen eine Lebensdauer im Bereich von über 30 Minuten auf und konnten ESR-spektroskopisch charakterisiert werden. In einem weiteren Experiment konnte gezeigt werden, dass die Adduktbildung mit dem PBN (**53**) in Toluol und THF als Lösungsmittel identisch abläuft. Daraus konnte geschlossen werden, dass die GILCH-Polymerisation in beiden Lösungsmitteln nach demselben radikalischen Mechanismus abläuft.

Durch die Durchführung der GILCH-Polymerisation in THF, Toluol und DMSO in Anwesenheit von TEMPO (**57**) konnte weiterhin gezeigt werden, dass die Polymerisation des EHO-Monomers (**36**) zum PPV **35** durch die Zugabe von 2 Äquivalenten TEMPO (**57**) vollständig inhibiert wird und zu den Abfangprodukten **61**, **62** und **63** führt. Damit war bewiesen, dass die GILCH-Polymerisation in den untersuchten Lösungsmitteln definitiv nach einem radikalischen Kettenwachstumsmechanismus abläuft.

Hinsichtlich des Entstehungsmechanismus der die GILCH-Polymerisation initiiierenden Radikale – durch Dimerisierung zweier *p*-Chinodimethan-Monomere – konnte mit Hilfe der DFT-Methode weiterhin die energetische Differenz – die freie Enthalpie ΔG – zwischen dem Grundzustand des *p*-Chinodimethans **69** und seines diradikalischen Pendants **70** berechnet werden. Die Barriere beträgt hierfür $155 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ in der freien Enthalpie. Im Zuge dieser Analyse konnte weiterhin die Selektivität der Bildung des radikalischen Dimers **67** erklärt werden. Eine Aktivierungsbarriere von $155 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ war jedoch definitiv nicht in Übereinstimmung mit der Tatsache, dass die Polymerisation bereits bei -65°C beginnt. Folgerichtig war es möglich zu zeigen, dass das *p*-Chinodimethan **22** vielmehr in der Initiierung mit sich selbst zum radikalischen Dimer **67** kuppelt, wofür lediglich eine Barriere von $82 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ existiert. Zusätzlich konnte erklärt werden, warum die Regioselektivität für die Bildung des radikalischen Dimers **67** Schwanz-Schwanz und die für die Addition des *p*-Chinodimethans **22** an das radikalische Dimer sowie das weitere Kettenwachstum Kopf-Schwanz ist. In Bezug auf den in der Literatur ebenfalls postulierten anionischen Kettenwachstumsmechanismus konnten die DFT-Rechnungen zeigen, dass das Edukt **20** in Benzylstellung definitiv nicht in einer E_{icb} -Eliminierung zum Anion **21** deprotoniert wird, das eine anionische Polymerisation starten könnte: Das entsprechende Anion ist nicht existent und es findet stattdessen ausschließlich eine E_2 -Eliminierung zum *p*-Chinodimethan **22** statt.

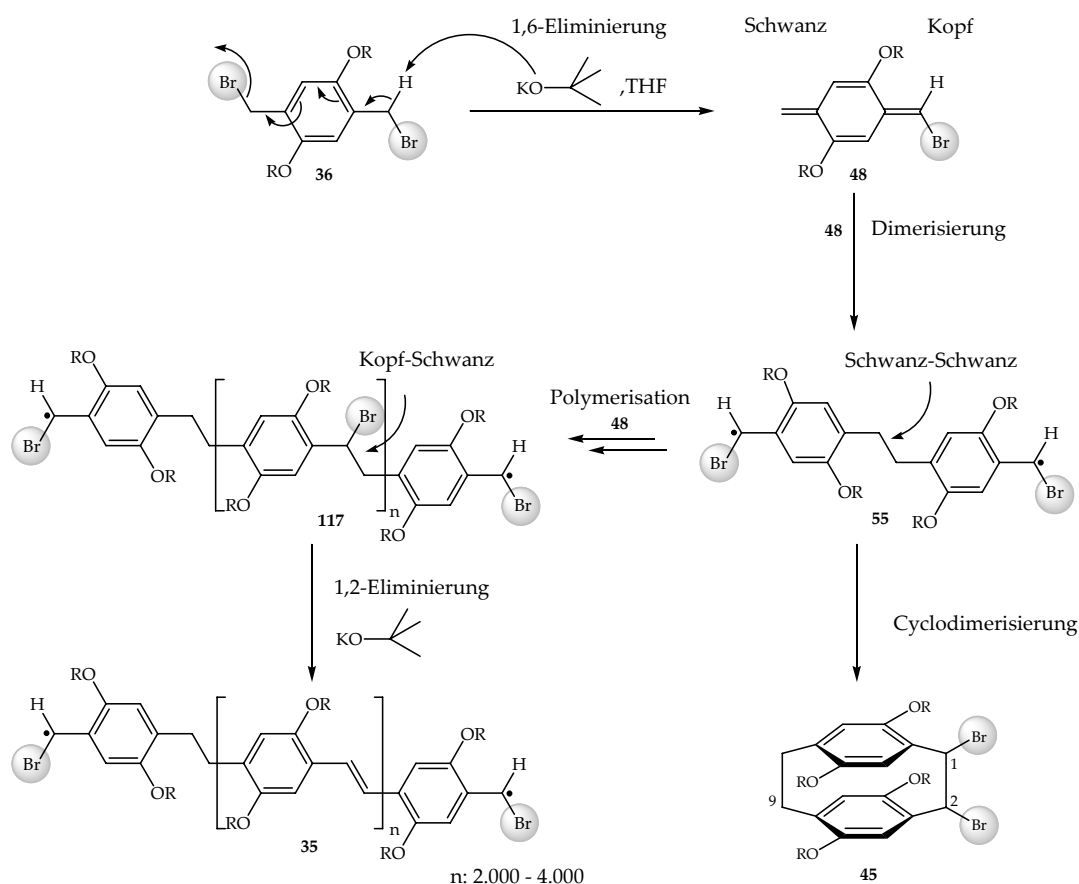
Weiterhin war es möglich zu zeigen, dass das *p*-Chinodimethan **48** nicht nur thermisch, sondern auch photochemisch durch Bestrahlen mit einer Mitteldruck-Quecksilberlampe bei -100°C polymerisiert werden kann. Dieses Experiment führte zu dem interessanten Ergebnis, dass die Photopolymerisation im Vergleich zur thermischen Polymerisation sehr wahrscheinlich durch das Diradikal **85** initiiert wird.

Zur Erklärung der Gelierung von GILCH-Reaktionsansätzen wurde auf Basis des in dieser Arbeit erworbenen Wissens ein neues Modell vorgeschlagen, nachdem das Vergelen die Folge einer schnellen Polymerisation zu überaus hochmolekularen Polymerketten in Kombination mit der Versteifung in der unmittelbar folgenden polymeranalogen Eliminierung vom PPX zum PPV ist. Durch diese Erkenntnisse war es im Folgenden möglich, hochmolekulare und gleichzeitig lösliche PPVs ohne die Zugabe von Additiven (Molmassenregler) zu erhalten.

In Bezug auf die Verwendung von so genannten Molmassenreglern konnte gezeigt werden, dass es ebenfalls nicht möglich ist, z. B. das 4-*tert.*-Butylbenzylchlorid (**87**) mit Kalium-*tert.*-butanolat zum Benzylat-Anion **88** zu deprotonieren und mit diesem eine anionische Polymerisation zu starten. Vielmehr führen Benzylbromide wie **95** und **96** lediglich zu einer vermehrten Bildung von [2,2]-*p*-Cyclophan-Derivaten wie 1,2-Dibrom-[2,2]-*p*-cyclophan **45**, [2,2]-*p*-Cyclophan-en **99** und [2,2]-*p*-Cyclophan-en-ether **100**. Damit konnte belegt werden, dass die untersuchten Benzylhalogenide nur durch die Reduzierung der Ausbeute an PPV **35** den Effekt des Vergelens verhindern, aber in keiner Weise chemisch in die GILCH-Polymerisation eingreifen.

Um die Molmasse während der GILCH-Polymerisation dagegen wirklich gezielt regeln zu können, wurde ebenfalls mechanistisch motiviert ein neues Konzept entwickelt. Hierzu wird dem Reaktionsansatz vor dem Start der Polymerisation – durch Kalium-*tert.*-butanolat – etwas Luftsauerstoff zugefügt. Das hat zur Folge, dass schon die Zugabe von 0.005 bzw. 0.5 Äquivalenten Luftsauerstoff zu einer Verschiebung des Maximums der Molekulargewichtsverteilung von $1.5 \cdot 10^6$ auf $1.5 \cdot 10^5$ g·mol⁻¹ führt. Ferner konnte mit Hilfe der NMR-Spektroskopie gezeigt werden, dass der Sauerstoff zu Peroxy-verbrückten Kettensegmenten führt, die unter Bildung von Aldehyd-terminierten PPV-Ketten wieder gespalten werden.

Aus den in dieser Arbeit durchgeführten Experimenten ergibt sich für die GILCH-Polymerisation schlussendlich der in Schema A gezeigte Gesamtmechanismus.



Schema A Mechanismus der GILCH-Polymerisation, wie er am Ende dieser Arbeit bekannt ist.

Das Monomer **36** wird in einer 1,6-Eliminierung in das Chinodimethan **48** überführt. Dieses reagiert im folgenden Schritt unter Dimerisierung mit sich selbst zum radikalischen Dimer **55**. Das Dimer **55** kann nun entweder eine radikalische Polymerisation zum Precursor-PPX **117** starten oder in einer Cyclodimerisierung zum 1,2-Dibrom-[2,2]-*p*-cyclophan **45**

reagieren. Das Precursor-PPV **117** wird im letzten Reaktionsschritt in einer polymeranalogen 1,2-Eliminierung in das PPV **35** überführt.

Parallel zu den Studien zum Mechanismus der GILCH-Polymerisation wurden mit der in dieser Arbeit entwickelten Methode PPVs synthetisiert und in OLEDs getestet. Diese Studien beinhalteten die Bestimmung der Kennlinie, der Leuchtdichte und der Lebensdauer. Als Ergebnis erhielt man für das nach der alten Standardmethode synthetisierte PPV **35** eine Leuchtdichte von $65 \text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$ bei 5.7 Volt und eine Lebensdauer zwischen 2 und 20 Minuten. Nach weiteren Experimenten konnte gezeigt werden, dass sich insbesondere der im Polymer verbliebene Restbromgehalt negativ auf die Leistungsfähigkeit von OLEDs auswirkt. Durch eine Abreicherung des im Polymerrückgrat verbliebenen Broms war es schließlich möglich, die Lebensdauer der OLEDs um mehrere Größenordnungen zu verbessern. So betrug die Leuchtdichte für das PPV **35** mit einer Syntheszeit von 96 Stunden bei einer angelegten Spannung von 7 Volt etwa $1.000 \text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$, und die Lebensdauer lag zwischen 250 bis 300 Stunden. Weiterhin konnte durch einen Vergleich mit dem kommerziell erworbenen OC_1C_{10} -PPV (**116**) der Firma Covion gezeigt werden, dass die Lebensdauer des in dieser Arbeit synthetisierten PPVs **35** sogar etwas höher als die des OC_1C_{10} -PPV (**116**) war – um 150 bis 200 Stunden. Das PPV **116** leuchtet jedoch mit $2.700 \text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$ bei 7 Volt etwa 170 % heller als das PPV **35**. Dieser Unterschied konnte durch die Bestimmung der Lochbeweglichkeit mit der Methode der TOF in beiden Materialien erklärt werden. Diese war für das EHO-PPV (**35**) bei identischer Feldstärke um zwei Größenordnungen größer als für das OC_1C_{10} -PPV. Darüber hinaus konnte durch weitere TOF-Messungen belegt werden, dass das im Polymer verbliebene Brom nicht als Lochfalle wirkt – dagegen vermutlich als Elektronenfalle.

Damit ist es in der Gesamtheit der in dieser Arbeit vorgestellten Experimente erstmals gelungen, ein wirklich umfassendes Bild von den Vorgängen bei der GILCH-Polymerisation zu zeichnen. Die Konsequenzen hieraus werden sicher Eingang in eine Vielzahl weiterer Arbeiten finden.

Kapitel 9

Experimenteller Teil

9.1 Lösungsmittel und Chemikalien

Alle verwendeten Chemikalien wurden von den Firmen Acros und Sigma Aldrich bezogen und bei Bedarf durch Umkristallisation, Sublimation oder Destillation gereinigt.

Die Lösungsmittel wurden dem geforderten Reinheitsgrad entsprechend bei den oben genannten Firmen erworben oder durch Refluxieren über Natrium unter Stickstoffatmosphäre mit Benzophenon als Indikator absolutiert. Für die GILCH-Polymerisation wurde stets frisch absolutiertes THF verwendet.

Die deuterierten Lösungsmittel – CDCl_3 , THF-d_8 und CD_2Cl_2 – wurden über die NMR-Abteilung der TU-Darmstadt bezogen, wobei das THF-d_8 vor der Verwendung der Tieftemperatur NMR-Studien ebenfalls absolutiert und entgast wurde.

9.2 Analytische Charakterisierungsmethoden

9.2.1 Kernresonanzspektroskopie (NMR)

Für die Strukturaufklärung wurden in dieser Arbeit zwei NMR-Spektrometer von Bruker verwendet. Ein ARX 300 Spektrometer (300 MHz für ^1H und 75 MHz für ^{13}C) mit einem 5 mm Dualkopf und ein DRX 500 Spektrometer (500 MHz für ^1H und 125 MHz für ^{13}C) ausgestattet mit einem 5 mm BBO-Messkopf mit Gradienteneinheit. Die Messungen erfolgten, falls nicht anderes vermerkt ist, standardmäßig bei Raumtemperatur. Die Spektren sind entweder auf die Referenz Tetramethylsilan (TMS) oder das teildeuterte Lösungsmittel normiert. Bei den Tieftemperaturmessungen wurde vollständig auf TMS als interner Standard verzichtet.

9.2.2 Elektronenspinresonanzspektroskopie (ESR)

Die ESR-Spektren wurden mit einem Spektrometer MiniScope MS200 der Firma Magnettech im continuous wave Modus bei 9,5 GHz (X-Band) gemessen.

9.2.3 UV/Vis-Spektroskopie

Die UV/Vis-Spektren wurden mit einem Tidas II Dioden-Array-Spektrometer der Firma J + M, Analytische Mess- und Regeltechnik GmbH in Kombination mit einer Quarzglas-Tieftemperatur-Tauchsonde (Schichtdicke 2 mm) des Typs 661.200-QX der Firma Hellma mit 2 m langen Glasfaseranschlüssen durchgeführt.

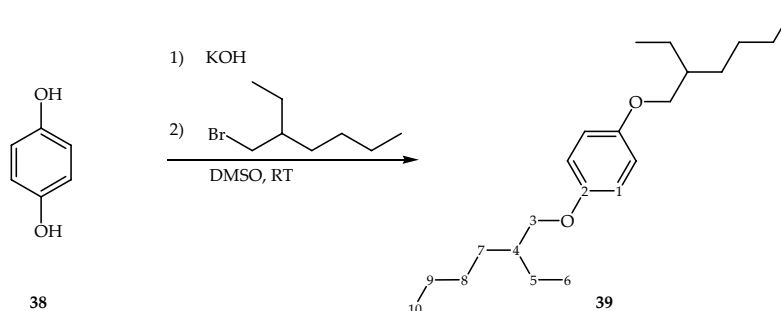
9.2.4 Gelpermeationschromatographie (GPC)

Die GPC-Messungen erfolgten in THF mit Toluol als interner Standard bei einer Polymerkonzentration von 0,5 bis 1,5 mg·mL⁻¹. Für die Detektion wurde ein Waters UV 486 UV-Detektor bei einer Wellenlänge von 254 nm, sowie ein Waters RI 410 Brechungsindex-Detektor verwendet. Die Messungen der hochmolekularen Proben erfolgten auf einem kombinierten Säulensatz der Firma Polymer Laboratories (PL Gel Mixed-B, PL Gel Mixed-C und PL Gel Mixed-D). Für Messungen mit höherer Auflösung im niedermolekularen Bereich wurde eine ein Säulensatz (SDV 1.000.000, SDV 100.000 und SDV 1.000) der Firma PSS verwendet. Die Kalibrierung erfolgte für alle Messungen jeweils mit Polystyrol-standards niedriger Polydispersität von der Firma PSS.

9.3 DFT-Berechnungen

Die DFT-Berechnungen wurden mit Gaussian 03^[100] mit einem 6-311G(d) Basissatz^[101,102] durchgeführt – die Verwendung von anderen Basissätzen ist jeweils separat erwähnt. Die Zeichnung der Moleküle bzw. Grafiken erfolgte mit MolArch+^[103]. Solvationseffekte wurden über ein polarisierbares Kontinuumsmodell (PCM) berücksichtigt. Die berechneten Extrema und Übergangszustände wurden durch eine Frequenzanalyse verifiziert. Alle Rechnungen wurden auf einem AMD Opteron® 846 basierten 64-bit LINUX Computersystem am Frankfurter Center for Scientific Computing CSC durchgeführt.

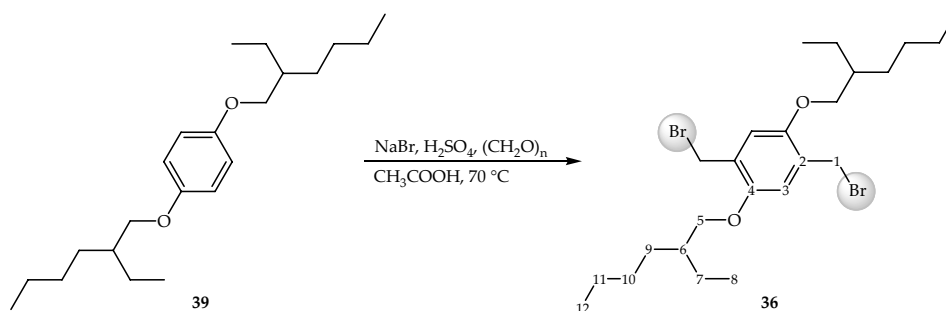
9.4 Monomersynthesen

9.4.1 Synthese von 1,4-Bis(2'-ethylhexoxy)benzol (**39**)^[104]

Für die Synthese von **39** werden in einem 500-mL-Dreihalkolben 22.04 g (200 mmol) Hydrochinon (**38**) und 96 g (1712 mmol) Kaliumhydroxid unter Stickstoffatmosphäre vorgelegt. Anschließend wird über einen Tropftrichter 300 mL sorgfältig entgastetes Dimethylsulfoxid zugegeben und 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Man erhält eine gelbe Suspension. Danach tropft man 152 g (788 mmol) 2-Ethylhexylbromid langsam hinzu und lässt den Ansatz weitere 4 Stunden rühren. Die Reaktionsmischung wird anschließend in 500 mL Eiswasser gegossen und die organische Phase abgetrennt. Die wässrige Phase wird noch viermal mit jeweils 150 mL Hexan extrahiert und die gesammelte organische Phase am Rotationsverdampfer entfernt. Das verbleibende hellgelbe Öl wird durch Destillation im Vakuum gereinigt (Sdp: 165 °C bei 0.05 Torr). Man erhält 61.55 g einer farblosen Flüssigkeit, was einer Ausbeute von 92 % entspricht.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 6.88 (s, 4H, H-1), 3.82 (d, 4H, H-3), 1.72 (2H, H-4), 1.61-1.38 (m, 20H, H-3, -5, -7, -8, -9), 1.01-0.96 (t, 12H, H-6, -10).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 153.43 (C-2), 115.29 (C-1), 71.09 (C-3), 39.45 (C-4), 30.51, 29.08, 23.83, 23.05 (CH₂, C-3, -5, -7, -8, -9), 14.07, 11.07 (CH₃, C-6, -10).

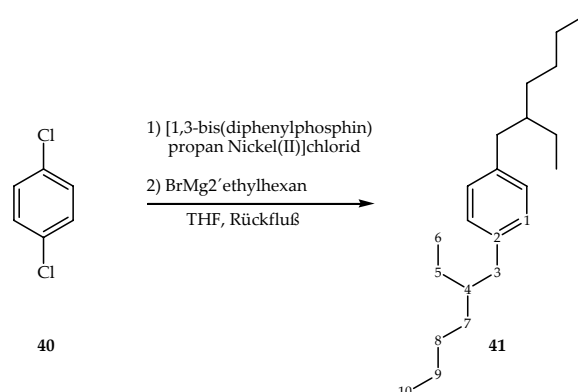
9.4.2 Synthese von 1,4-Bis(bromomethyl)-2,5-bis(2'-ethylhexoxy)benzol (**36**)^[104]

In einem 500-mL-Dreihalskolben mit KPG-Rührer versehen werden 30 g (89 mmol) 1,4-Bis(2'-ethylhexoxy)benzol (**39**) mit 37.1 g (1230 mmol) Paraformaldehyd, 46.2 g (445 mmol) Natriumbromid und 250 mL Eisessig suspendiert und auf 60 °C erhitzt. Anschließend werden 110 mL einer 1:1 Mischung (V:V) aus konzentrierter Schwefelsäure und Eisessig langsam zugetropft. Nach weiterem Rühren für 4 Stunden bei 70 °C wird der Ansatz auf 0 °C abgekühlt, der Niederschlag abfiltriert und mit kaltem Wasser gewaschen. Durch zweimaliges Umkristallisieren in *n*-Hexan erhält man 31.1 g (85 %) eines weißen Pulvers mit einem Schmelzpunkt von 64 °C.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 6.83 (s, 2H, H-3), 4.50 (s, 4H, H-1), 3.86 (d, 4H, C-5), 1.73 (m, 2H, C-6), 1.60-1.28 (m, 20H, H-5, -7, -9, -10, -11), 0.93-0.87 (t, 12H, H-8, -12).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 152.5 (C-4), 134.1 (C-2) 120.6 (C-3), 76.92 (C-5), 40.44 (CH, C-6), 30.03 (CH₂, C-1), 29.05, 28.16, 23.52, 23.02 (CH₂, C-7, -9, -10, -11), 14.0, 11.17 (CH₃, C-8, -12).

9.4.3 Synthese von 1,4-Bis(2'-ethylhexyl)benzol (**41**)^[105]



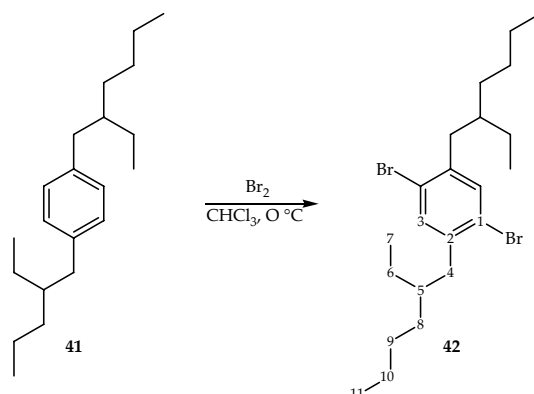
Unter einer Stickstoffatmosphäre werden in einem 1.000-mL-Dreihalskolben versehen mit KPG-Rührer, Tropftrichter, Kühler und Vakuumanschluss 41 g (681 mmol) Magnesium vorgelegt und mit einer Spatelspitze Iod zerrieben. Der Tropftrichter wird mit 327 g (1.700 mmol) 2-Ethyl-1-bromhexan beschickt und die Apparatur anschließend durch dreimaliges Evakuieren und Begasen mit Stickstoff unter Inertgas gesetzt. Vor dem langsamen zutropfen des Alkylhalogenids werden zu dem Magnesium 100 mL *abs.* Diethylether gegeben. Nach der vollständigen Zugabe wird der Ansatz für eine weitere Stunde gerührt. Parallel werden in einem sich unter Intergasatmosphäre befindlichen 1.000-mL-Zweihalskolben mit Kühler, Tropftrichter und Inertgasanschluss 500 mg (0.5 mmol) [Nickel(II)1,3-bis-(Diphenylphosphino)propan]dichlorid und 100 g (681 mmol) 1,4-Dichlorbenzol (**40**) in 400 mL *abs.* Diethylether gelöst. Das Grignardreagenz wird über eine Kanüle langsam in den Tropftrichter überführt und anschließend langsam zugetropft. Der Start der Reaktion ist an einem Farbumschlag von rot nach grün erkennbar. Nach der

vollständigen Zugabe des Grignardreagenz wird der Ansatz für weitere 18 Stunden unter Rückfluss gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird mit Eis hydrolysiert und so lange verdünnte Salzsäure zugesetzt bis sich das ausgefallene Magnesiumhydroxid gerade wieder auflöst. Danach wird die wässrige Phase dreimal mit jeweils 100 mL MTB-Ether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit Magnesiumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer eingengt. Das Produkt wird im Hochvakuum destilliert. Die Ausbeute beträgt 120 g (65 %).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 7.06$ (s, 4H, H-1), 2.51 (d, 4H, H-3), 1.56 (m, 2H, H-4), 1.27 (m, 16H, H-5, -7, -8, -9), 0.88 (m, 12H, H-6, -10).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 139.0$ (C-2), 129.0 (C-1), 39.8 (CH, C-4), 41.1, 32.4, 28.9, 25.5, 23.4 (CH_2 , C-3, -5, -7, -8, -9), 14.1, 11.0 (CH_3 , C-6, -10).

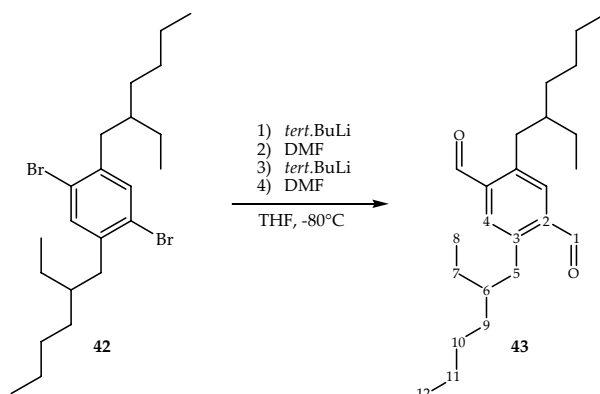
9.4.4 Synthese von 1,4-Dibrom-2,5-bis(2'-ethylhexyl)benzol (**42**)^[63]



In einem trockenem, in Aluminiumfolie gewickelten 250-mL-Zweihalskolben werden 98.2 g (346 mmol) **41** bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ in 150 mL Chloroform mit 36.5 mL (709 mmol) Brom und einer Spatelspitze Iod versetzt und 18 Stunden bei $20\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Die Reaktion verläuft laut $^1\text{H-NMR}$ quantitativ. **42** wird daher ohne weitere Aufarbeitung in der Umsetzung zu **43** eingesetzt.

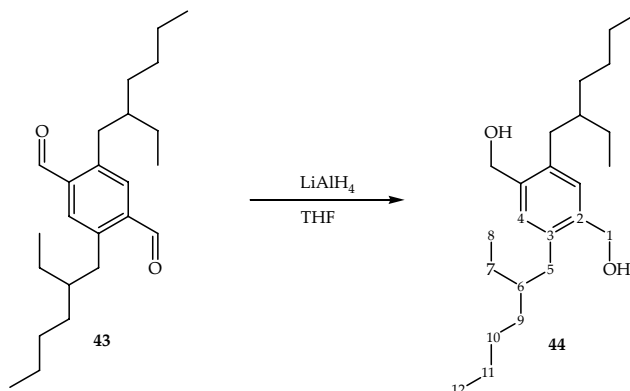
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 7.57$ (s, 2H, H-3), 2.83 (d, 4H, H-4), 1.92 (m, 2H, H-5), 1.54 (m, 16H, H-6, -8, -9, -10), 1.14 (m, 12H, H-7, -11).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 140.51$ (C-1), 135.09 (C-3), 123.48 (C-2), 39.35 (CH, C-5), 40.02, 32.39, 28.78., 25.70, 23.15 (CH_2 , C-4, -6, -8, -9, -10), 14.19, 10.84 (CH_3 , C-7, -11).

9.4.5 Synthese von 2,5-Bis(2'-ethylhexyl)terephthalaldehyd (**43**)^[106]

Zur Synthese von **43** werden in einem trockenem 1.000-mL-Dreihalskolben 82.8 g (180 mmol) **42** in 250 mL *abs.* THF bei -80 °C unter Schutzgas (Stickstoff) vorgelegt und mit 106 mL (180 mmol) 1.7 M *tert.*-Butyllithium versetzt. Nach zwei Stunden werden bei der selben Temperatur langsam 14 mL (180 mmol) *abs.* DMF zugegeben und der Ansatz für weitere 30 Minuten gerührt. Anschließend werden weitere 159 mL (270 mmol) 1.7 M *tert.*-Butyllithium zugetropft. Nach 30 Minuten werden 20.9 mL (270 mmol) *abs.* DMF zugegeben und der Ansatz nochmals für eine halbe Stunde gerührt. Danach lässt man den Ansatz auf Raumtemperatur auftauen und hydrolisiert durch Zugabe von 50 mL Wasser. Die wässrige Phase wird dreimal mit 100 mL MTB-Ether extrahiert. Die gesammelte organische Phase wird mit NaSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die Ausbeute an **43** beträgt 64 g (99 %). **43** wird ohne weitere Reinigung für die Folgesynthese eingesetzt. Reinheit gemäß dem Protonenspektrum: > 95 %.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 10.34 (s, 2H, H-1), 7.67 (s, 2H, H-4), 2.94 (d, 4H, H-5), 1.52 (m, 2H, H-6), 1.23 (m, 16H, H-7, -9, -10, -11), 0.83 (m, 12H, H-8, -12).

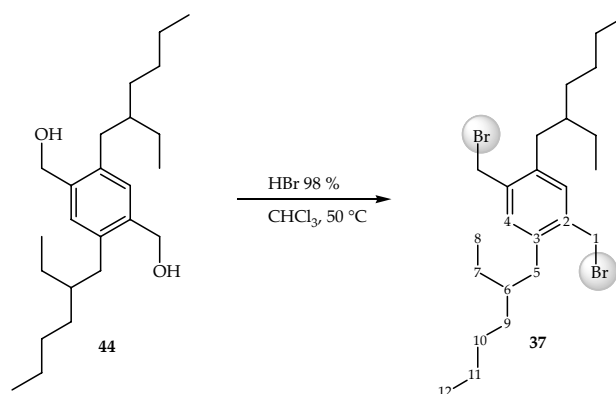
9.4.6 Synthese von 2,5-Bis(2'-ethylhexyl)terephthalalkohol (**44**)^[63]

In einem trockenem 500-mL-Zweihalskolben versehen mit Rührfisch, Tropftrichter und Rückflusskühler mit Trockenrohr werden 6 g (162 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 150 mL *abs.* THF vorgelegt. In dem Tropftrichter werden 64 g (178 mmol) **43** in 100 mL *abs.* THF gelöst und langsam zugetropft. Die Reaktion wird mit Wasser gekühlt und nach beendeter Zugabe für 20 Stunden gerührt und anschließend mit Wasser hydrolysiert und die ausgefallenen Hydroxide mit verdünnter Schwefelsäure gerade aufgelöst. Dann wird mit MTB-Ether extrahiert, die gesammelte organische Phase mit NaSO₄ getrocknet und am Rotationsverdampfer abgezogen. Zur Reinigung wird das Rohprodukt auf eine 10 cm Kieselgelsäule gegeben. Als erstes werden die Verunreinigungen mit Toluol von der Säule eluiert und durch einen Wechsel des Eluenten (THF) anschließend das Produkt. Die Ausbeute an **44** beträgt 53 g (82 %).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 7.15 (s, 2H, C-4), 4.52 (s, 4H, H-1), 2.64 (d, 4H, H-5), 1.65 (m, 2H, H-6), 1.34 (m, 16H, H-7, -9, -10, -11), 0.94 (m, 12H, H-8, -12).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 138.60 (C-2), 136.14 (C-3), 133.13 (C-4), 40.35 (CH, C-6), 32.62, (CH₂, C-1), 36.58, 31.30, 28.85, 25.83, 23.00 (CH₂, C-5, -7, -9, -10, -11), 14.14, 10.94 (CH₃, C-8, -12).

9.4.7 Synthese von 1,4-Bis(bromomethyl)-2,5-bis(2'-ethylhexyl)benzol (**37**)^[63]

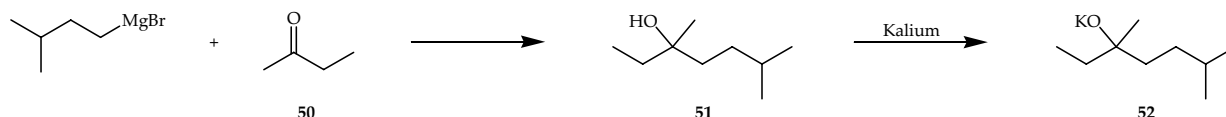


Zur Synthese des Monomers **37** werden in einem 250-mL-Zweihalskolben 40 g (110 mmol) **44** in 100 mL Chloroform gelöst und bei 20 °C mit 13.4 g (165 mmol) Bromwasserstoff (98 %) versetzt, auf 50 °C erhitzt und für drei Tage gerührt. Nach dem Abkühlen wird 3-mal mit jeweils 50 mL Chloroform extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit NaSO₄ getrocknet und das Chloroform im Vakuum entfernt. Durch zweimaliges Umkristallisieren erhält man **37** in einer Ausbeute von 27 g (50 %).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 7.12 (s, 2H, H-4), 4.48 (s, 4H, H-1), 2.59 (m, 4H, H-5), 1.60 (m, 2H, H-6), 1.29 (m, 16H, H-7, -9, -10, -11), 0.90 (m, 12H, H-8, -12).

^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 138.56 (C-2), 136.06 (C-3), 133.05 (C-4), 40.39 (CH, C-6), 32.61 (CH_2 , C-1), 36.45, 32.61, 28.84, 25.87, 23.00 (CH_2 , C-5, -7, -9, -10, -11), 14.05, 10.91 (CH_3 , C-8, -12).

9.4.8 Synthese von Kalium-3,6-dimethyl-3-heptanolat (**52**)^[63]



In einem 500-mL-Dreihalskolben versehen mit Kühler, Tropftrichter, Rührfisch und Septum werden 12.39 g (510 mmol) Magnesium unter Stickstoffatmosphäre mit 75.52 g (63 mL; 500 mmol) 1-Brom-4-methylbutan in 150 mL *abs.* THF umgesetzt und anschließend 4 Stunden unter Rückfluss gerührt. Zu dem abgekühlten Grignard werden 36.05 g (44.7 mL, 500 mmol) Ethylmethylketon (**50**) langsam zugegeben und der Ansatz über Nacht unter Rückfluss gehalten. Die Aufarbeitung erfolgt durch Zugabe von 50 mL Wasser. Durch Zugabe von 2n-HCl wird das ausgefallene $\text{Mg}(\text{OH})_2$ gerade wieder auflöst. Anschließend wird mit viermal 150 mL MTB-Ether extrahiert, die organischen Phasen vereint und mit Na_2SO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und das Rohprodukt durch Destillation gereinigt. Man erhält 52.65 g (364 mmol) **51** entsprechend einer Ausbeute von 73 %.

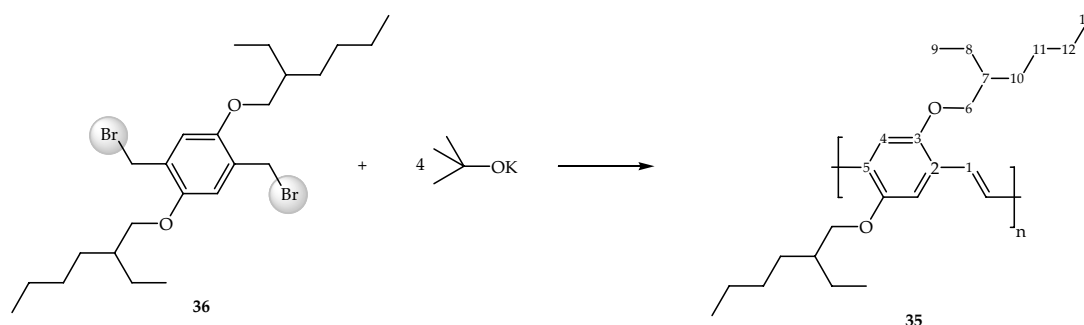
^1H -NMR (300 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): δ/ppm = 3.78 (s, 1H, OH), 1.50-0.98 (m, 6H, CH_2), 0.68-0.76 (13H, CH/ CH_3).

^{13}C -NMR (75 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): δ/ppm = 70.6 (C-q.), 38.7, 33.6, 32.5 (CH_2), 28.1, 26.2, 22.4, 7.9 (CH/ CH_3).

Für die Überführung von **51** in das Kalium-Alkoholat **52** werden 52.65 g (364 mmol) 1-Ethyl-1,4-dimethylpentanol (**51**) mit 14.22 g (364 mmol) Kalium unter Inertgasbedingungen über Nacht (12 Stunden) gerührt. Man erhält eine hellgelbe hochviskose Flüssigkeit. Durch Hydrolyse in Wasser und anschließender Titration mit eingestellter 1n-HCl lässt sich der Kalium-Alkoholgehalt zu über 99 % entsprechend einer Ausbeute > 99 % bestimmen. Anmerkung: Da die Reaktion von elementarem Kalium mit **52** sehr heftig verläuft, wäre die Verwendung von Kaliumhydrid eine sinnvolle Alternative.

9.5 Standard Polymersynthese – allgemeine Vorschrift

Für die PPV-Synthese wird ein Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Inertgasanschluss und Tropftrichter mit Septum verwendet. Das Monomer **36** wird im Kolben vorgelegt und die Apparatur anschließend durch mehrmaliges evakuieren und belüften mit Argon unter Schutzgas gesetzt. Zum Einstellen der Monomerkonzentration – $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ – wird das Lösungsmittel – *abs.* THF – mit Hilfe einer Kanüle über den Tropftrichter in den Dreihalskolben überführt. Nachdem der Ansatz für 10 Minuten auf 0°C temperiert wurde, wird die Polymerisation anschließend durch die Zugabe von 4 Äquivalenten Kalium-*tert.*-butanolat – 3.3 molare Lösung in *abs.* THF – gestartet. Nach 30 Minuten wird das Eisbad entfernt und der Reaktionsansatz für weitere 1.5 Stunden gerührt. Zur Aufarbeitung wird der Ansatz langsam in der fünffachen Menge (V:V) MeOH ausgefällt und abfiltriert. Dieser Vorgang wird dreimal wiederholt bevor das Polymer im Vakuum bei Raumtemperatur über Nacht getrocknet wird. Man erhält für das Poly[bis-2,5-(2'-ethylhexoxy)-1,4-phenylen-vinyl] (**35**) eine Ausbeute zwischen 80 und 90 % bezogen auf die Wiederholungseinheit – $358.56 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.



$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2): $\delta/\text{ppm} = 7.48$ (b, 2H, H-1), 7.15 (b, 2H, H-4), 3.90 (b, 4H, H-6), 1.77 (b, 2H, H-7), 1.38 (b, 16H, H-8, -10, -11, -12), 0.89 (b, 12H, H-9, -13).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 151.26$ (C-3), 127.55 (C-1), 122.54 (C-2), 109.64 (C-4), 71.78 (C-6), 39.98, (CH, C-7), 31.03, 29.29, 24.49, 23.18 (CH_2 , C-8, -10, -11, -12), 14.12, 11.40 (CH_3 , C-9, -13).

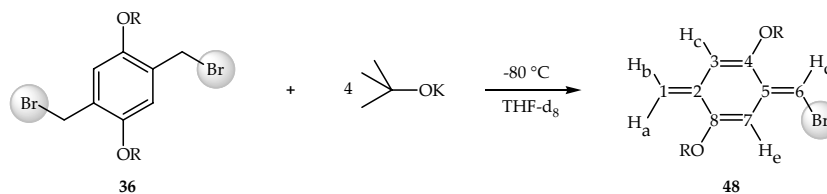
9.6 Die GILCH-Polymerisation in DMSO, Toluol und THF

Für die Studie der GILCH-Reaktion in den Lösungsmitteln DMSO, Toluol und THF wird die Vorschrift 9.5 verwendet. Da die Base Kalium-*tert.*-butanolat in dem unpolaren Lösungsmittel Toluol völlig unlöslich ist, ist es notwendig Kalium-3,6-dimethyl-3-heptanolat (**52**) als Base zu verwenden. Diese ist nicht nucleophil, weist eine identische Basizität wie Kalium-*tert.*-butanolat auf und ist in allen verwendeten Lösungsmitteln löslich. Für diese Experimente werden dem Ansatz weiterhin jeweils 2 Äquivalente TEMPO (**57**) zugegeben.

9.7 Präparation der TT-NMR-Proben

Da es sich bei der GILCH-Polymerisation um eine radikalische Polymerisation handelt, ist es unabdingbar auch bei tiefen Temperaturen in NMR-Röhrchen sauerstofffrei zu arbeiten. NMR-Rohre, die in der Routine-NMR eingesetzt werden entsprechend dieser Anforderung nicht. Dementsprechend wurden beim Glasbläser NMR-Röhrchen mit einem Gewinde angefertigt. Durch die Verwendung von Teflonbeschichteten Deckeln sind diese Röhrchen selbst unter leichtem Unterdruck lange genug dicht, um die entsprechenden Experimente durchzuführen.

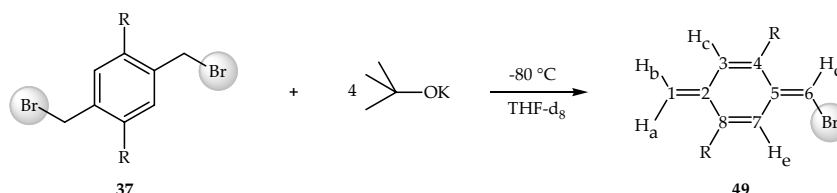
Zur Präparation der NMR-Röhrchen werden beispielsweise 20 mg (0.038 mmol) EHO-Monomer (**36**) in 50 μ L THF gelöst und mit einer Spritze vom Boden des Röhrchens aus gesehen in einer Höhe von etwa 4 cm auf die Wand des liegenden NMR-Röhrchens getropft. Anschließend wird das Röhrchen sofort mit einem Schlauch an eine Vakuumpumpe angeschlossen und das Röhrchen entlang der Längsachse so gedreht, dass an der Wand nach dem Verdampfen des Lösungsmittels ein konzentrischer Monomerring entsteht. Die so präparierten NMR-Rohre werden anschließend in die Glove-Box eingeschleust. In der Glove-Box wird die Base in *abs.* THF- d_8 – 17.2 mg in 0.6 mL entsprechend 4 Äquivalenten Kalium-*tert.*-butanolat – über eine lange Stahlkanüle vorsichtig so in das NMR-Röhrchen überführt, dass die Base keinen Kontakt mit dem Monomer hat. Nach dem Verschließen der Röhrchen, werden diese ausgeschleust und sofort in einer Kältemischung aus Ethanol und flüssigem Stickstoff auf -85°C abgekühlt. Das Mischen der Reaktanden erfolgt dadurch, dass das NMR-Röhrchen schnell aus dem Kältebad raus genommen wird und etwa 3 Sekunden auf einem Vortexer vermischt wird – hierdurch bildet sich eine Trombe aus, die über den Monomerring reicht und dadurch dieses effektiv in Lösung bringt. Dieser Vorgang wird solange wiederholt bis sich das komplette Monomer aufgelöst hat. Die so präparierten Proben können nun in beliebigen Zeitabständen nach dem Vermischen in einem auf -80°C vorgekühlten NMR-Spektrometer analysiert werden.



NMR-Daten von α -Brom-EHO-*p*-chinodimethan (**48**):

^1H -NMR (500 MHz, THF-d_8): δ/ppm = 6.57 (s, 1H, H-d), 5.99 (s, 1H, H-e), 5.90 (s, 1H, H-c), 5.51 (s, 1H, H-a), 5.16 (s, 1H, H-b), 3.81 (d, 4H, OCH_2), 1.4-0.82 (m, CH-, CH_2 -, CH_3 -Protonen der Seitenketten).

^{13}C -NMR (125 MHz, THF-d_8): δ/ppm = 154.3 (C-8), 150.9 (C-4), 137.5 (C-2), 133.9 (C-5), 110.6 (C-1), 103.2 (C-6), 102.1 (C-3), 98.3 (C-7), 69.5, 68.2 (R- OCH_2), 30.4 (CH), 35.5, 33.1, 26.4, 24.0 (CH_2), 23.8, 23.7, 15.0, 10.2 (CH_3).



NMR-Daten von α -Brom-EH-*p*-chinodimethan (**49**):

^1H -NMR (500 MHz, THF-d_8): δ/ppm = 6.69 (s, 1H, H-d), 6.59 (s, 1H, H-e), 6.32 (s, 1H, H-c), 5.38 (s, 1H, H-a), 5.30 (s, 1H, H-b), 2.35 (b, 4H, R- CH_2), 1.73-0.88 (m, CH-, CH_2 -, CH_3 -Protonen der Seitenketten).

^{13}C -NMR (125 MHz, THF-d_8): δ/ppm = 141.1 (C-8), 139.0 (C-4), 137.0 (C-2), 134.9 (C-5), 130.7 (C-1), 126.2 (C-6), 114.7 (C-3), 107.2 (C-7), 38.0, 37.6 (R- CH_2), 33.4, 29.6, 27.7, 24.4, 21.8 (CH_2), 28.9, 25.7, 19.9, 11.2, 10.5 (CH/ CH_3).

9.8 Thermische Polymerisation von **48** bei -80 °C

Die Apparatur besteht aus einem 250-mL-Dreihalskolben mit Rührfisch. Der mittlere Schliff ist mit einer UV-Tauchsonde (Schichtdicke 2mm) versehen. Ein Innenthermometer und ein Zweihalsaufsatz sitzen auf den beiden anderen Schliffen. Auf dem Zweihalsaufsatz ist ein Tropftrichter mit Septum und ein Inertgasanschluss (N_2 ; 5.0) angebracht. Zum Kühlen wird ein Aluminium-Dewar und als Kühlmittel Ethanol verwendet. Zur externen Temperaturkontrolle ist ein weiteres Thermometer in der Kühlflüssigkeit angebracht.

Für das Experiment werden 200 mg 1,4-Bis(brommethyl)-2,5-bis(2'-ethylhexoxy)benzol (**36**) in *abs.* 40 mL THF ($10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) unter Inertgasbedingungen in völliger Dunkelheit – Kolben ist in Alufolie eingepackt – auf -80°C abgekühlt und mit 6 Äquivalenten Kalium-*tert.*butanolat (0.5 mL, 3.3 mol/L) zum *p*-Chinodimethan **48** umgesetzt. Die Reaktion wird photometrisch verfolgt. Anschließend, wenn keine spektrale Änderung mehr detektiert werden kann, wird der Ansatz durch sukzessive Temperaturerhöhung langsam aufgetaut und alle 5°C eine UV-Messung durchgeführt – Messbereich von -75 bis -10°C .

Zur Analyse wird der Ansatz in Methanol ausgefällt. Das Polymer wird jeweils mit der GPC und der NMR charakterisiert.

9.9 Photopolymerisation von **48** bei -100°C

Die Apparatur besteht aus einem 250-mL-Dreihalskolben mit Rührfisch. Der mittlere Schliff ist mit einer UV-Tauchsonde (Schichtdicke 2mm) versehen. Ein Innenthermometer und ein Zweihalsaufsatz sitzen auf den beiden anderen Schliffen. Auf dem Zweihalsaufsatz ist ein Tropftrichter mit Septum und ein Inertgasanschluss (N_2 ; 5.0) angebracht. Zum Kühlen wird ein Aluminium-Dewar und als Kühlmittel Ethanol verwendet. Zur externen Temperaturkontrolle ist ein weiteres Thermometer in der Kühlflüssigkeit angebracht.

Die Bestrahlungsapparatur besteht aus einem Glasrohr mit Innenschliff. In den Innenschliff wird ein Quarzglasrohr mit Kantenfilter gesteckt, der unterhalb 300 nm optisch dicht ist. Die eigentliche Mitteldruck Quecksilberlampe – TQ 150 von Heraeus – befindet sich im Filterquarzglasrohr und wird dort vor dem Versuch hinein geschoben. Das komplette Glasrohr wird mit Alufolie überzogen, bis auf ein Fenster, das so groß wie die Quecksilberlampe ist. Die Apparatur wird im Abstand von 5 cm am Reaktionskolben befestigt, wobei der Glasmantel so gedreht wird, dass das Lichtfenster in einem Winkel von 45° nach unten auf den Reaktionskolben zeigt.

Für das Experiment werden 200 mg (0.38 mmol) 1,4-Bis(brommethyl)-2,5-bis(2'-ethylhexoxy)benzol (**36**) in *abs.* THF (40 mL) unter Inertgasbedingungen auf -80°C abgekühlt und mit 6 Äquivalenten (0.5 mL, 3.3 mol/L) Kalium-*tert.*-butanolat zum *p*-Chinodimethan **48** umgesetzt. Die Reaktion wird photometrisch verfolgt. Anschließend, wenn keine spektrale Änderung mehr detektiert werden kann, wird der Ansatz auf -100°C abgekühlt und in den folgenden Zeitabständen bestrahlt:

		Gesamtzeit / Minuten
5 Minuten bei -100 °C	Lampe aus/Spektrum messen	5
25 Minuten bei -100 °C warten	Spektrum messen	30
5 Minuten bei -100 °C	Lampe aus/Spektrum messen	35
5 Minuten bei -100 °C	Lampe aus/Spektrum messen	40
5 Minuten bei -100 °C	Lampe aus/Spektrum messen	45
5 Minuten bei -100 °C	Lampe aus/Spektrum messen	50
10 Minuten bei -100 °C	Lampe aus/Spektrum messen	60
15 Minuten bei -100 °C	Lampe aus/Spektrum messen	75

Nach 75 Minuten wird 1 Äquivalent (60 mg) TEMPO (57) in *abs.* THF zum Ansatz gegeben. Dieses soll beim anschließenden Auftauen alle Radikale abfangen, die durch thermische Initiierung gebildet werden.

Zur Analyse wird der Ansatz in Methanol ausgefällt. Das Polymer wird jeweils mit der GPC und der NMR charakterisiert.

9.10 ESR-Studie

Zur Präparation der Proben werden ESR-Röhrchen in eine Glove-Box eingeschleust und eine Stammlösung Kalium-*tert.*-butanolat in THF bzw. Kalium-3,6-dimethyl-3-heptanolat (52) in Toluol angesetzt. Die Lösungen werden so berechnet, dass in 0.1 mL Lösungsmittel jeweils 4 Äquivalente Base gelöst sind. Das Monomer 1,4-Bis(brommethyl)-2,5-bis(2'-ethylhexoxy)benzol (36) – 0.5 mg ($9.6 \cdot 10^{-4}$ mmol) für das Standardexperiment – wird in THF gelöst – 1 mg pro μL – und mit einer μL -Spritze in den Deckel des ESR-Röhrchen getropft. Durch das Einschleusen der Deckel in die Glove-Box verdampft das Lösungsmittel restlos. Die Proben werden anschließend durch Einbringen der Basenlösung – mittels einer langen Stahlkanüle – und Aufsetzen der Deckel präpariert. Die Polymerisation wird durch kräftiges Schütteln des Röhrchens gestartet. Die Probe kann anschließend innerhalb von 10 Sekunden in das Spektrometer überführt und vermessen werden. Für die Abfangexperimente wurden die beiden Nitronen PBN (53) – 17 mg (0.096 mmol) – und DMPO (54) – 10.8 mg (0.096 mmol) – jeweils in der Basenlösung gelöst.

9.11 Verwendung von Additiven in der GILCH-Polymerisation

9.11.1 Deprotonierung von 4-*tert.*-Butylbenzylchlorid (87) mit Kalium-*tert.*-butanolat

Zur Überprüfung, ob 87 durch Kalium-*tert.*-butanolat in Benzylstellung deprotoniert wird, werden 7 mg (0.038 mmol) 4-*tert.*-Butylbenzylchlorid (87) in 0.6 mL *abs.* THF- d_8 gelöst und in einer Glove-Box in ein NMR-Röhrchen überführt. Im Deckel des NMR-Röhrchens werden 17.2 mg (0.154 mmol) Kalium-*tert.*-butanolat gegeben und vorsichtig auf das NMR-Röhrchen geschraubt. Das Experiment wird durch mehrmaliges Schütteln gestartet und anschließend sofort in das NMR-Spektrometer überführt und zeitlich verfolgt.

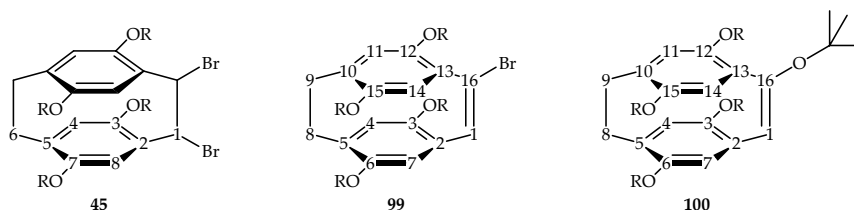
9.11.2 Thermische Polymerisation von 48 bei Anwesenheit von 87

Bei diesem Experiment wurde ein NMR-Röhrchen, analog der Vorschrift 9.8, unter Zugabe von 1 Äquivalent 4-*tert.*-Butylbenzylchlorid (87) (7 mg, 0.038 mmol) präpariert. Das Mischen der Reaktanden bzw. die Polymerisation des α -Brom-EHO-*p*-chinodimethans (48) im Spektrometer erfolgt ebenfalls analog der Arbeitsvorschrift 9.8.

9.11.3 4-Methoxybenzylbromid 95 und 3-Methoxybenzylbromid 96 als Additive

In acht 15-mL-Glasfläschen, versehen mit Rührfisch, werden jeweils 62.4 mg (0.12 mmol) EHO-Monomer (36) in 4 mL *abs.* THF- d_8 in der Glove-Box unter Inertgasbedingungen bei Raumtemperatur gelöst – Monomerkonzentration: 30 mmol·L⁻¹. Vor der Zugabe von 4 Äquivalenten (145 μ L 3.3 M, 0.48 mmol) Kalium-*tert.*-butanolat werden in die Glasfläschen 0.5, 1.0, 2.0 und 4.0 Äquivalente (12, 24, 48 und 96 mg) 4-Methoxybenzylbromid (95) und 3-Methoxybenzylbromid (96) gegeben. Nachdem alle Ansätze vergelt sind, werden diese über Nacht weiter gerührt und am nächsten Tag ohne Aufarbeitung in NMR-Röhrchen bzw. GPC-Fläschen abgefüllt und analysiert. Bei diesem Experiment war die Analyse der Nebenprodukte von besonderem Interesse.

NMR-Nebenproduktanalyse:



NMR-Daten von [2,2]-*p*-Cyclophan **45**:

¹H-NMR (500 MHz, THF-d₈): δ/ppm = 6.39 (s, 1H, H-4), 6.10 (s, 1H, H-8), 5.69 (s, 1H, H-1), 3.22 und 2.60 (pseudo-t, 4H, H-6); die Signale der Seitenketten konnten nicht eindeutig zugeordnet werden.

¹³C-NMR (125 MHz, THF-d₈): δ/ppm = 152.18 (C-3, -7), 130.09 (C-2), 130.03 (C-5), 121.22 (C -4), 112.35 (C-8), 56.32 (C-1), 29.82 (C-6); die Signale der Seitenketten konnten nicht eindeutig zugeordnet werden.

NMR-Daten von [2,2]-*p*-Cyclophan-en **99**:

¹H-NMR (500 MHz, THF-d₈): δ/ppm = 6.97 (s, 1H, H-1), 6.27 (s, 1H, H-11), 6.22 (s, 1H, H-4), 6.02 (s, 1H, H-14), 5.98 (s, 1H, H-7), 3.17 und 2.59 (m, 4H, H-8, -9); die Signale der Seitenketten konnten nicht eindeutig zugeordnet werden.

¹³C-NMR (125 MHz, THF-d₈): δ/ppm = 154.72 (C-3, -6, -12, -15), 132.09 (C-13), 132.05 (C-16), 130.50 (C -2), 128.45 (C-1), 128.42 (C-10), 128.23 (C-5), 121.20 (C-4), 119.71 (C-11), 116.58 (C-7), 115.32 (C-14), 30.05 (C-9), 29.57 (C-8); die Signale der Seitenketten konnten nicht eindeutig zugeordnet werden.

NMR-Daten von [2,2]-*p*-Cyclophan-en-ether **100**:

¹H-NMR (500 MHz, THF-d₈): δ/ppm = 7.14 (s, 1H, H-1), 6.21 (s, 1H, H-11), 6.19 (s, 1H, H-4), 6.03 (s, 1H, H-14), 5.99 (s, 1H, H-7), 3.14 und 2.50 (m, 4H, H-8, -9); die Signale der Seitenketten konnten nicht eindeutig zugeordnet werden.

¹³C-NMR (125 MHz, THF-d₈): δ/ppm = 154.72 (C-3, -6, -12, -15), 134.80 (C-1), 132.09 (C-13), 130.60 (C -16), 130.09 (C-2), 128.42 (C-10), 128.23 (C-5), 120.91 (C-4), 120.11 (C-11), 116.61 (C-14), 108.96 (C-7), 29.77 (C-8, -9); die Signale der Seitenketten konnten nicht eindeutig zugeordnet werden.

9.12 Regulierung der Kettenlänge in der GILCH-Polymerisation

In vier 50-mL-Kolben, versehen mit Rührfisch, werden jeweils 104 mg (0.2 mmol) EHO-Monomer (**36**) in 20 mL *abs.* THF unter Inertgasbedingungen (Argon) bei Raumtemperatur gelöst – 10 mmol·L⁻¹. Eine Minute vor der Zugabe von 4 Äquivalenten (0.25 mL 3.3 M,

0.8 mmol) Kalium-*tert.*-butanolat werden in die Kolben 0.0, 0.1, 1.0 und 10 mL Luft – entsprechend 0.0, 0.005, 0.05 und 0.5 Äquivalente Sauerstoff – mittels einer Spritze eingebracht. Die Aufarbeitung und Charakterisierung erfolgt analog der Standardsynthese.

9.13 Herstellung der Organischen Leuchtdioden^[108]

Probenaufbau:

Die organischen Dioden werden auf ITO-beschichtetem Floatglas der Dicke 1mm aufgebaut. Die ITO-Schicht wird hierauf, wie in Abbildung 8.3 gezeigt, photolithographisch so strukturiert, dass dadurch vier L-förmigen ITO-Bahnen entstehen, welche die Anode im fertigen Bauteil darstellen.

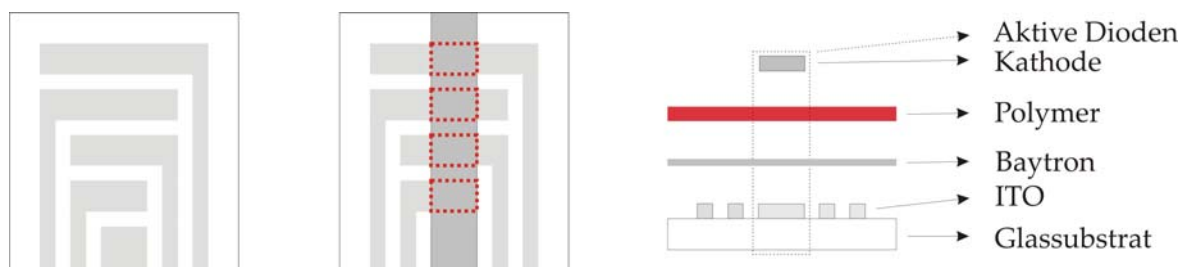


Abb. 8.3 Aufbau der in dieser Arbeit verwendeten Substrate mit jeweils 4 Leuchtdioden. Links: Photolithographisch hergestellte Struktur der ITO-Anode. Mitte: Auf die Anode und das Polymer aufgebrachte Kathode – Polymer und Baytron® weggelassen. Rechts: Gespreizte Seitenansicht des fertig gestellten Substrats.

Danach erfolgt das Aufbringen des organischen Halbleiters durch spin coating. Abschließend wird die Kathode in Streifenform aufgebracht. Dadurch entstehen pro Substrat Kreuzungsbereiche zwischen dem Kathodenstreifen und den vier ITO-Anodenstreifen vier einzelne Dioden – gepunktete Bereiche. Die aktive Fläche der Dioden entsteht hierbei durch die Überlappung der Elektroden und beträgt 10 mm².

Substratvorbereitung:

Die Oberfläche der strukturierten ITO-Substrate werden direkt vor der Probenherstellung durch die folgenden Reinigungsschritte von organischen und anorganischen Verunreinigungen befreit:

1. Abspülen mit deionisiertem Wasser
2. 15 Minuten Ultraschallbad in alkalischer Lösung (Deconex®, 5 Vol.-% in deionisiertem Wasser) bei 60 °C.
3. Abspülen mit deionisiertem Wasser
4. Trocknen im Stickstoffstrom
5. 15 Minuten Ultraschallbad in hochreinem Aceton bei Raumtemperatur
6. Trocknen im Stickstoffstrom

Im Anschluss wird das so vorbereitete Substrat einer 15-minütigen Ozonierung in einem UV-Ozon-Photoreaktor (UVP100 von Ultra-Violet Products Ltd.) mit UV-generiertem Ozon unterzogen.

Rotationsbeschichtung der Polymere:

Zunächst wird das leitfähige Polymer PEDOT/PSS (Poly(3,4-ethylenedioxythiophen)/-Polystyrolsulfonat) als wässrige Dispersion durch spin coating auf das ozonisierte ITO-Substrat aufgebracht und anschließend für 5 Minuten bei 110 °C auf einer Heizplatte erhitzt, um das Wasser aus der PEDOT/PSS-Schicht zu entfernen. Die resultierende Schicht hat eine Dicke von etwa 30 nm. Die anschließende Abscheidung des PPVs erfolgt aus wasserfreiem Toluol, wobei die gewünschte Schichtdicke durch die Wahl der Polymerkonzentration sowie der Spingeschwindigkeit und -dauer eingestellt werden kann. Die Dioden in dieser Arbeit wurden mit einer Schichtdicke von 130 nm hergestellt. Diese konnte durch eine Polymerkonzentration von 0,5 – 1 Gew.-% und einer Spindauer von 30 Sekunden bei einer Spinfrequenz von 50 Hz erreicht werden.

Aufdampfen der Kathode:

Nach dem Aufschleudern der Polymerschichten wird die Probe unter Stickstoffatmosphäre für das Aufbringen der Calcium-Kathode in eine Dünnschicht-Depositionsanlage überführt. Der Aufbau dieser Anlage ist in [107] detailliert beschrieben. Das aufzubringende Calcium wird im Vakuum bei Drücken von rund 10^{-6} mbar aus resistiv beheizten Quellen thermisch verdampft. Die Streifenform der Kathode wird hierbei durch die Verwendung einer Schattenmaske erreicht. Nach dem Aufdampfen von 20 nm Calcium werden auf dieselbe Art und Weise weitere 100 nm Aluminium als mechanische Schutzschicht aufgebracht.

Literatur

- [1] M. Pope, H. P. Kallmann, P. Magnante, *J. Chem. Phys.* **1963**, 38 (8), 2042.
- [2] C. W. Tang, S. A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.* **1987**, 51 (12), 913.
- [3] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, A. Holmes, *Nature* **1990**, 347(6293), 539.
- [4] R. H. Friend, R. W. Gymer, A. B. Holmes, J. H. Burroughes, R. N. Marks, C. Taliani, D. D. C. Bradley, D. A. Dos Santos, J. L. Brédas, M. Lögdlund, W. R. Salaneck, *Nature* **1999**, 397, 121.
- [5] R. Friend, J. Burroughes, T. Shimoda, *Physics World* **1999**, 12, 35.
- [6] A. Kraft, A. C. Grimsdale, A. B. Holmes, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 416.
- [7] J. N. Bardsley, *Journal of selected topics in quantum electronics* **2004**, 10 (1), 3.
- [8] C. D. Dimitrakopoulos, P. R. L. Malenfant, *Adv. Mater.* **2002**, 14 (2), 99.
- [9] A. Fleißner, Diplomarbeit, Technische Universität Darmstadt **2003**.
- [10] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1977**, 578.
- [11] C. K. Chiang, C. R. Fincher, Y.W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, A. G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.* **1977**, 39 (17), 1098.
- [12] Electronic Materials: The Oligomer Approach (Hrsg.: K. Müllen, G. Wegner), *Wiley-VCH Weinheim*, **1998**.

- [13] N. C. Greenham, S. C. Moratti, D. D. C. Bradley, R. H. Friend, A. B. Holmes, *Nature* **1993**, 265, 628.
- [14] D. R. Baigent, *Synth. Met.* **1994**, 67, 3.
- [15] R. N. McDonald, T. W. Campbell, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 4669.
- [16] F. Koch, W. Heitz, *Macromol. Chem. Phys.* **1997**, 198, 1531.
- [17] W. Heitz, W. Brügging, L. Freund, M. Gailberger, A. Greiner, H. Jung, U. M. Kampschulte, N. Nießner, F. Osan, H.-W. Schmidt, M. Wicker, *Makromol. Chem.* **1988**, 189, 119.
- [18] Z. Bao, Y. Chen, R. Cai, L. Yu, *Macromolecules* **1993**, 26, 5281.
- [19] H. Martelock, A. Greiner, *Makromol. Chem.* **1991**, 192, 967.
- [20] S. Klingelhöfer, C. Schellenberg, J. Pommerehne, H. Bäessler, A. Greiner, W. Heitz, *Macromol. Chem. Phys.* **1997**, 198, 1511.
- [21] S. Pfeiffer, H.-H. Hörhold, *Macromol. Chem. Phys.* **1999**, 200, 1870.
- [22] Z. Yang, B. Hu, F. E. Karasz, *Macromolecules* **1995**, 28, 6151.
- [23] E. Kesters, S. Gillissen, F. Motmans, L. Lutsen, D. Vanderzande, *Macromolecules* **2002**, 35 (21), 7902.
- [24] E. Kesters, M. M. de Kok, R. A. A. Carleer, J. H. P. B. Czech, P. J. Adriaensens, J. M. Gelan, D. Vanderzande, *Polymer* **2002**, 43 (21), 5749.
- [25] T. Munters, T. Martens, L. Goris, V. Vrindts, J. Manca, L. Lutsen, W. de Ceuninck, D. Vanderzande, L. de Schepper, J. Gelan, N. S. Sariciftci, C. J. Brabec, *Thin Solid Films* **2002**, 403-404, 247.
- [26] R. A. Wessling, The Dow Chemical Company, Midland, Mich., U.S. Patent 3,401,152.
- [27] R. A. Wessling, The Dow Chemical Company, Midland, Mich., U.S. Patent 3,706,677.
- [28] H.-H. Hörhold, H.-J. Palme, R. Bergmann, *Faserforschung und Textiltechnik, Zeitschrift für Polymerforschung* **1978**, 29 (5), 299.

- [29] D. J. Vanderzande, A. C. Issaris, M. J. Van Der Borgh, A. J. van Breemen, M. M. de Kok, J. M. Gelan, *Macromol.Symp.* **1997**, *125*, 189.
- [30] A. Issaris, D. Vanderzande, J. Gelan, *Polymer* **1997**, *38* (10), 2571.
- [31] A. Issaris, D. Vanderzande, P. Adriansens, J. Gelan, *Macromolecules* **1998**, *31*, 4426.
- [32] L. Hontis, M. Van Der Borgh, D. Vanderzande, J. Gelan, *Polymer* **1999**, *40*, 6615.
- [33] G. Padmanaban, S. Ramakrishnan, *Synthetic Metals* **2001**, *119* (1-3), 533-534.
- [34] S. Gillissen, A Henckens, L Lutsen, D Vanderzande, J Gelan, *Synthetic Metals* **2003**, *135-136*, 255.
- [35] B. R. Hsieh, H. Antoniadis, D. C. Bland, W. A. Feld, *Adv. Mater.* **1995**, *7* (1), 36.
- [36] W. C. Wan, H. Antoniadis, V. E. Choong, H. Razafitrimo, Y. Gao, W. A. Feld, B. R. Hsieh, *Macromolecules* **1997**, *30*, 6567.
- [37] B. R. Hsieh, W. C. Wan, Y. Yu, Y. Gao, T. E. Goodwin, S. A. Gonzalez, W. A. Feld, *Macromolecules* **1998**, *31*, 631.
- [38] H. Roex, P. Adriaenssens, D. Vanderzande, J. Gelan, *Macromolecules* **2003**, *36*, 5613.
- [39] H. G. Gilch, W. L. Wheelwright, *J. Polym. Sci.* **1966**, *4*, 1337.
- [40] J. Wiesecke, M. Rehahn, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 585.
- [41] L. Hontis, V. Vrindts, D. Vanderzande, L. Lutsen, *Macromol.* **2003**, *36*, 3035.
- [42] O. Schäfer, F. Brink-Spalink, A. Greiner, *Macromol. Rapid Commun.* **1999**, *20*, 190.
- [43] Z. K. Chen, J. Q. Pan, Y. Xiao, N. H. S. Lee, S. J. Chua, W. Huang, *Thin Solid Films* **2000**, *363*, 98.
- [44] L. Hontis, L. Lutsen, D. Vanderzande, J. Gelan, *Synth. Met.* **2001**, *119*, 135.
- [45] J. Wiesecke, M. Rehahn, *Polym. Preprints* **2004**, *45*, 174.

- [46] H. Becker, H. Spreitzer, W. Kreuder, E. Kluge, H. Schenk, I. Parker, Y. Cao, *Adv. Mater.* **2000**, 12 (1), 42.
- [47] H. Becker, H. Spreizer, K. Ibrom, W. Keuder, *Macromol.* **1999**, 32, 4925.
- [48] H. Roex, P. Adriaensens, D. Vanderzande, J. Gelan, *Macromolecules* **2003**, 36, 5613.
- [49] D. M. Johansson, M. Theander, G. Srdanov, G. Yu, O. Inganäs, M. R. Andersson, *Macromol.* **2001**, 34, 3716.
- [50] J. Wiesecke, M. Rehahn, *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, 28, 188.
- [51] T. D. W. Claridge, *High Resolution NMR Techniques in Organic Chemistry*, Vol. 19, Elsevier, **1999**.
- [52] G. Jeschke Skript Einführung in die ESR-Spektroskopie **2006**.
- [53] H. G. Aurich, F. Baer, *Angew. Chem. Internat. Edit.* **1967**, 6 (12).
- [54] H. G. Aurich, K.-D. Möbus, *Tetrahedron* **1989**, 45 (18), 5805.
- [55] H. G. Aurich, *Pure & Appl. Chem.* **1990**, 62 (2), 183.
- [56] Y.-K. Zhang, K. R. Maples, *Z. Naturforsch.* **2002**, 57b, 127.
- [57] D. L. Haire, E. G. Janzen, *Magnetic Resonanz In Chemistry* **1994**, 32, 151.
- [58] J.-L. Clément, N. Ferré, D. Siri, H. Karoui, A. Rockenbauer, P. Tordo *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 1198.
- [59] L. Hontis, V. Vrindts, L. Lutsen, D. Vanderzande, J. Gelan, *Polymer* **2001**, 42, 5793–5796.
- [60] J. Wiesecke, M. Rehahn, *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, 28, 78.
- [61] L. Hontis, M. Van Der Borgh, D. Vanderzande, J. Gela, *Polymer* **1999**, 40, 6615.
- [62] J. Georg, N. V. Sastry, *J. Chem. Eng. Data* **2004**, 49, 1116.
- [63] *Organikum*, 21te Auflage, Wiley VCH Weinheim **2001**.

- [64] K. P. C. Vollhardt, N. E. Schore, *Organische Chemie*, 2te Auflage, VCH, **1995**.
- [65] T. Schwalm, M. Rehan, *Macromolecules* **2007**, 40 (11), 3921.
- [66] B. R. Hsieh, Y. Yu, A. C. VanLaeken, H. Lee, *Macromolecules* **1997**, 30, 8094.
- [67] B. R. Hsieh, U.S. Patent 5,817,430.
- [68] C. J. Neef, J. P. Ferraris, *Macromolecules* **2000**, 33, 2311.
- [69] C. Yin, C.-Z. Yang, *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, 82, 263.
- [70] G. V. Schulz, G. Henrici-Olive, S. Olive, *Z. Physik. Chem.* **1960**, 27, 1.
- [71] H. K. Mahabadabi, K. F. O'Driscoll, *J. Macromol. Sci.-Chem.* **1977**, A11, 967.
- [72] S. K. Soh, D. C. Sundberg, *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.* **1982**, 20, 1345.
- [73] B. R. Hsieh, Y. Yu, A. C. VanLaeken, H. Lee, *Macromolecules* **1997**, 30, 8094.
- [74] B. R. Hsieh, U.S. Patent 5,817,430.
- [75] C. J. Neef, J. P. Ferraris, *Macromolecules* **2000**, 33, 2311.
- [76] C. Yin, C.-Z. Yang, *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, 82, 263.
- [77] L.-F. Tietze, T. Eicher, *Reaktionen und Synthesen im organisch-chemischen Praktikum*, Thieme, **1981**.
- [78] J. Wiesecke, Dissertation, Technische Universität Darmstadt **2004**.
- [79] R. P. Singh, S. M. Desai, S. Sivaram, K. Kishore, *Macromol. Chem. Phys.* **2002**, 203, 2163.
- [80] A. Garton, M. H. George, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1973**, 11, 2153.
- [81] G. Odian, *Prinziples of Polymerization*, 4th Edition, Wiley-Interscience, **2004**.
- [82] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, 1te Auflage, VCH, **1987**.

- [83] S. Sankararaman, H. Hopf, I. Dix, P. G. Jones, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 2711.
- [84] A. Osuka, N. Tananbe, S. Kawabata, I Yamazaki, Y. Nishimura, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 7177.
- [85] S. A. Carter, M. Angelopoulos, S. Karg, P. J. Brock, J. C. Scott, *Appl. Phys. Lett.* **1997**, 70, 2067.
- [86] J. C. Carter, I. Grizzi, S. K. Heeks, D. J. Lacey, S. G. Latham, P. G. May, O. R. de los Paños, K. Pichler, C. R. Towns, H. F. Wittmann, *Appl. Phys. Lett.* **1997**, 71, 3.
- [87] S. Kirchmeyer, K. Reuter, *J. Mater. Chem.* **2005**, 15, 2077.
- [88] M. Deußen, H. Bässler, *Chem. in unserer Zeit* **1997**, 31 (2), 76.
- [89] T. A. Beierlein, W. Brütting, H. Riel, E. I. Haskal, P. Müller, W. Ries, *Synth. Met.* **2000**, 295, 111.
- [90] L. Chkoda, C. Heske, M. Sokolowski, E. Umbach, F. Steuber, J. Staudigel, M. Stösel, J. Simmerer, *Synth. Met.* **2000**, 315, 111.
- [91] S. K. So, W. K. Choi, C. H. Cheng, L. M. Leung, C. F. Kwong, *Appl. Phys. A* **1999**, 68, 447.
- [92] A. B. Chwang, M. A. Rothman, S. Y. Mao, R. H. Hewitt, M. S. Weaver, J. A. Silvernail, K. Rajan, M. Hack, J. J. Brown, L. Moro, T. Krajewski, N. Rutherford, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, 83 (3).
- [93] M. M. Mandoc, B. de Boer, P. W. M. Blom, *Phys. Rev. B* **2006**, 73, 155205.
- [94] P. M. Borsenberger, D. Weiss, *Organic Photoreceptors for Xerography*, Eastman Kodak Company, Rochester, **1998**.
- [95] H. Bässler, *Phys. stat. sol. B* **1993**, 175, 15.
- [96] A. Fleißner, Dissertation, Technische Universität Darmstadt **2008**.
- [97] G. G. Malliaras, J. R. Salem, P. J. Brock und C. Scott, *Physical Review B* **1998**, 58 (20), 13411.

- [98] H. C. F. Martens, P. W. M. Blom und H. F. M. Schoo, *Physical Review B* **2000**, 61 (11), 7489.
- [99] P. W. M. Blom, H. C. F. Martens, H. E. M. Schoo, M. C. J. M. Vissenberg, J. N. Huiberts, *Synthetic Metals* **2001**, 122 (1), 95.
- [100] Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, J. A., Jr.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. *Gaussian 03*, revision C.02; Electronic Structure Program; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, **2004**.
- [101] R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1980**, 72, 650.
- [102] A. D. McLean, G. S. Chandler, *J. Chem. Phys.* **1980**, 72, 5639.
- [103] S. Immel, *MolArch+-MOlecular ARCHitecture Modeling Program*, version 9.00; Technical University of Darmstadt: Darmstadt, Germany, **2006**.
- [104] D. A. Egbe, C. P. Roll, E. Birckner, U.-W. Grummt, R. Stockmann, E. Klemm, *Macromolecules* **2002**, 35, 3825.
- [105] M. Rehahn, A.-D. Schlüter, W. J. Feast, *Synthesis* **1988**, 386.
- [106] N. Kuhnert, A. Lopez-Periago, G. M. Rossignolo, *Org. Biomol. Chem.* **2005**, 3, (3), 524.
- [107] J. Steiger, Dissertation, Technische Universität Darmstadt **2001**.

Thorsten Schwalm
Mollerstraße 41
64289 Darmstadt

Darmstadt, 12.03.2008

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit an Eides statt, dass ich meine Dissertation selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

T. Schwalm

Thorsten Schwalm
Mollerstraße 41
64289 Darmstadt

Darmstadt, 12.03.2008

Erklärung

Ich erkläre hiermit, dass ich noch keinen Promotionsversuch unternommen habe.

T. Schwalm

Curriculum Vitae

Thorsten Schwalm, geboren 10.02.1975
Diplom-Ingenieur (Chemie)

Universitätsausbildung

01.2003 – 04.2008	Promotion am Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie an der Technischen Universität Darmstadt
Thema der Doktorarbeit	Studien zum Mechanismus der GILCH-Polymerisation und zum Ermüdungsverhalten von Poly(<i>p</i> -phenylen-vinyl)en (PPVs) in organischen lichtemittierenden Dioden (OLEDs)
10.1995 – 11.2002	Studium der Chemie an der Technischen Universität Darmstadt
Thema der Diplomarbeit	Miniemulsionspolymerisation von MMA unter ATRP-Bedingungen
1994 – 1995	Grundwehrrersatzdienst

Schulbildung

1991 – 1994	Berthold-Brecht-Schule Darmstadt
1985 – 1991	Bernhard-Adelung-Schule Darmstadt
1980 – 1985	Goetheschule Darmstadt

Darmstadt, den 12.03.2008

T. Schwalm